

(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
3. März 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/019403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00

Paulstrasse 13, 40597 Düsseldorf (DE). **TIMMANN, Ulf, Arno** [DE/DE]; Takustrasse 30, 50825 Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008937

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2004 (10.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 38 067.1 19. August 2003 (19.08.2003) 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): **BARTHEL, Wolfgang** [DE/DE]; Schlieperstrasse 23a, 40764 Langenfeld (DE). **BURG, Birgit** [DE/DE]; Dorfstrasse 88, 46519 Alpen (DE). **FILECCIA, Salvatore** [IT/DE]; Tulpenstrasse 20, 46049 Oberhausen (DE). **DÜFFELS, Arno** [DE/DE]; Taubenstrasse 2, 40479 Düsseldorf (DE). **JEKEL, Maren** [DE/ES]; Calle Osi, 22-24, 3o 4a, E-08034 Barcelona (ES). **LAMBOTTE, Alexander** [BE/DE]; Erich-Müller-Strasse 9, 40597 Düsseldorf (DE). **NITSCH, Christian** [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, 40591 Düsseldorf (DE). **PEGELOW, Ulrich** [DE/DE];

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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.

(54) Title: DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: WASCH-ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to moulded bodies consisting of a first detergent or cleaning agent preparation in the form of a base body of height h with an open upper face, said body having a shell with a thickness d that forms the open upper face. The invention is characterised in that the ratio of the body height h to the thinnest point of the shell $d_{\min}$ is less than 20:1. Said bodies can be produced simply and reliably and permit the preparation of detergents or cleaning agents with improved cleaning power.

(57) Zusammenfassung: Gegossene Körper aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in Form eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h, umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer Dicke d, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt, zeichnen sich durch eine einfache und sichere Herstellbarkeit aus und ermöglichen die Bereitstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln mit verbesserter Wasch- oder Reinigungsleistung.



WO 2005/019403 A1

Wasch- oder Reinigungsmittel

Diese Anmeldung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel. Insbesondere betrifft diese Anmeldung mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Wasch- oder Reinigungsmittel sind heute für den Verbraucher in vielfältigen Angebotsformen erhältlich. Neben Waschpulvern und -granulaten umfaßt dieses Angebot beispielsweise auch Reinigungsmittelkonzentrate in Form extrudierter oder tablettierter Zusammensetzungen. Diese festen, konzentrierten bzw. verdichteten Angebotsformen zeichnen sich durch ein verringertes Volumen pro Dosiereinheit aus und senken damit die Kosten für Verpackung und Transport. Insbesondere die Wasch- oder Reinigungsmittletabletten erfüllen dabei zusätzlich den Wunsch des Verbrauchers nach einfacher Dosierung. Die entsprechenden Mittel sind im Stand der Technik umfassend beschrieben. Neben den angeführten Vorteilen weisen kompaktierte Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch auch eine Reihe von Nachteilen auf. Insbesondere tablettierte Angebotsformen zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Verdichtung häufig durch einen verzögerten Zerfall und damit eine verzögerte Freisetzung ihrer Inhaltsstoffe aus. Zur Auflösung dieses "Widerstreits" zwischen ausreichender Tablettenhärte und kurzen Zerfallszeiten wurden in der Patentliteratur zahlreiche technische Lösungen offenbart, wobei an dieser Stelle beispielhaft auf die Verwendung so genannter Tabletten Sprengmittel verwiesen werden soll. Dieses Zerfallsbeschleuniger werden den Tabletten zusätzlich zu den wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen zugesetzt, wobei sie selbst in der Regel keine wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften aufweisen, und erhöhen auf diese Weise die Komplexität und die Kosten dieser Mittel.

Ein weiterer Nachteil der Tablettierung von Aktivsubstanzgemischen, insbesondere wasch- oder reinigungsaktiv-substanzhaltigen Gemischen, ist die Inaktivierung der enthaltenen Aktivsubstanzen durch den bei der Tablettierung auftretenden Kompaktierungsdruck. Eine Inaktivierung der Aktivsubstanzen kann auch auf Grund der in Folge der Tablettierung vergrößerten Kontaktflächen der Inhaltsstoffe durch chemische Reaktion erfolgen.

Außer in den beschriebenen festen, kompaktierten Angebotsformen lassen sich Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin auch als Gele oder Pasten konfektionieren. Derartige Gele können durch Erstarrung ("Gelierung") oder Extrusion formgebend verarbeitet werden. So offenbart das erteilte europäische Patent **EP 331 370** (Unilever) ein Verfahren zur Herstellung stabiler, viskoser flüssiger Zusammensetzungen für die Verwendung in automatischen Geschirrspülmaschinen. Derartige Gele zeichnen sich jedoch häufig durch einen hohen Lösungsmittelanteil aus und fallen hinsichtlich ihrer Bruchstabilität hinter die o.g. Tabletten zurück.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war nun die Bereitstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelkonzentraten, welche die o.g. Nachteile tablettierter Angebotsformen, insbesondere deren Dichotomie zwischen Bruchhärte und Zerfalls- oder Auflösungsgeschwindigkeit nicht aufweisen. Die Wasch- oder Reinigungsmittel sollten sich gegenüber den herkömmlichen hochverdichteten Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin vorzugsweise durch eine verbesserte Wasch- oder Reinigungsleistung auszeichnen und durch ein einfaches technisches Verfahren in hoher Stückzahl herstellbar sein.

Es wurde nun festgestellt, daß die vorgenannten Probleme durch Wasch- oder Reinigungsmittelkombinationsprodukte in Form gegossener Körper gelöst werden können, die ein bestimmtes Verhältnis der Höhe des Körpers zur Dicke einer die oberseitige Öffnung des Körpers bildenden Schale aufweisen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein gegossener Körper aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in Form eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer Dicke d , dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich sowohl durch eine gute Bruchstabilität, als auch, insbesondere in Kombination mit einer vorzugsweise in die Öffnung des Grundkörpers gefüllten weiteren wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, durch eine gegenüber herkömmlichen Kompaktaten verbesserte Reinigungsleistung aus.

Insbesondere die Stabilität der erfindungsgemäßen gegossenen Körper kann durch eine weitere Anpassung des Verhältnisses der Höhe des Körpers zur Dicke einer die oberseitige Öffnung des Körpers bildenden Schale weiter verbessert werden. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung daher gegossene Körper, welche ein Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ von weniger als 18:1, vorzugsweise weniger als 16:1 und insbesondere weniger als 14:1 aufweisen. Bevorzugt beträgt das Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ jedoch mindestens 3:1, besonders bevorzugt mindestens 4:1, ganz besonders bevorzugt mindestens 5:1 und insbesondere mindestens 6:1.

Die erfindungsgemäßen gegossenen Körper weisen eine oberseitige Öffnung auf. Diese Öffnung ist Teil einer Aufnahmemulde. Als "Schale" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die die Aufnahmemulde umgebende Wand des gegossenen Körpers bezeichnet. Die Aufnahmemulde kann an der Unterseite des Körpers durch eine Bodenfläche begrenzt werden. Diese Bodenfläche ist Teil damit Teil der die Aufnahmemulden umgebenden Wand und somit auch Bestandteil der Schale. Die entsprechenden Körper weisen eine einfache Mulden auf und werden im Verlaufe der nachfolgenden Beschreibung auch als "Muldenkörper" bezeichnet. Wird die Aufnahmemulde nicht durch eine Bodenfläche begrenzt, so resultierte ein Ring-ähnlicher Körper, welcher im Verlaufe der

nachfolgenden Beschreibung auch als "Ringkörper" bezeichnet wird. Sowohl Muldenkörper als auch Ringkörper sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt Ausführungsformen des erfindungsgemäßen gegossenen Körpers.

In Abhängigkeit von der zur Herstellung erfindungsgemäßer Körper eingesetzten Verfahren, bzw. in Abhängigkeit von der genauen Durchführung dieser Verfahren, kann die für die Berechnung des Verhältnisses von Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ zu bestimmende Schalendicke $d_{\min}$ sowohl in ihrem absoluten Wert variieren. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Körper, bei denen die minimale Schalendicke $d_{\min}$ zwischen 700 und 15000 μm , vorzugsweise zwischen 800 und 12000 μm , besonders bevorzugt zwischen 900 und 10000 μm und insbesondere zwischen 1000 und 8000 μm beträgt. Die Abweichung der minimalen Schalendicke von der mittleren Schalendicke beträgt in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise weniger als 70%, bevorzugt weniger als 50 %, besonders bevorzugt weniger als 30% und insbesondere weniger als 10%.

Das Gesamtvolumen der ersten zur Bildung der erfindungsgemäßen Körper vergossenen Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitung beträgt vorzugsweise zwischen 2 und 40 ml, bevorzugt zwischen 4 und 35 ml, besonders bevorzugt zwischen 6 und 30 ml, ganz besonders bevorzugt zwischen 8 und 25 ml und insbesondere zwischen 10 und 20 ml. Das Volumen der Aufnahmemulde beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 ml, bevorzugt zwischen 1 und 25 ml, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 ml, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 16 ml und insbesondere zwischen 4 und 12 ml.

Das Gewicht erfindungsgemäßer gegossener Körper beträgt vorzugsweise zwischen 3 und 30 g, bevorzugt zwischen 5 und 25 g, besonders bevorzugt zwischen 7 und 20 g und insbesondere zwischen 10 und 17 g.

Die Herstellung des in dem erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte enthaltenen Hohlkörpers erfolgt durch Gießen, wobei die Erstarrung der vergossenen Ausgangssubstanz beispielsweise durch Änderung des Aggregatzustandes (Unterschreiten des Schmelzpunktes einiger oder aller Bestandteile der Ausgangssubstanz), durch Kristallisation aus übersättigten Lösungen, durch Lösungsmiteleinlagerung (z.B. Bildung von Hydraten oder Gelen) oder durch chemische Reaktion (z.B. Polymerisation) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem gegossenen Hohlkörper um eine erstarrte Substanz bzw. ein erstarrtes Substanzgemisch. Besonders bevorzugt werden als Ausgangsmaterial für die Hohlkörper schmelzbare Dispersionen eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung handelt es sich bei der ersten wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung um eine Dispersion von Feststoffteilchen in einem Dispersionsmittel, wobei Dispersionen, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht

- i) 10 bis 85 Gew.-% Dispersionsmittel und
- ii) 15 bis 90 Gew.-% dispergierte Stoffe

enthalten, besonders bevorzugt werden.

Als Dispersion wird in dieser Anmeldung ein System aus mehreren Phasen bezeichnet von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere fein verteilt ist (dispergierte Stoffe). Erfindungsgemäß bevorzugte gegossene Körper sind dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion bezogen auf ihr Gesamtgewicht zwischen 1 und 70 Gew.-% Dispersionsmittel, vorzugsweise zwischen 2 und 60 Gew.-% Dispersionsmittel, besonders bevorzugt zwischen 4 und 50 Gew.-% Dispersionsmittel und insbesondere zwischen 6 und 40 Gew.-% Dispersionsmittel umfaßt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das Dispersionsmittel in Mengen oberhalb 11 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 13 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt oberhalb 17 Gew.-% und insbesondere oberhalb 19 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten. Realisierbar und ebenfalls bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Mittel, welche eine Dispersion mit einem Gewichtsanteil an Dispersionsmittel oberhalb 20 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 21 Gew.-% und insbesondere oberhalb 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, aufweisen. Der maximale Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Dispersionen an Dispersionsmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion vorzugsweise weniger als 63 Gew.-%, bevorzugt weniger als 57 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 52 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 47 Gew.-% und insbesondere weniger als 37 Gew.-%. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden insbesondere solche Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Dispersionsmittel in Mengen von 12 bis 62 Gew.-%, vorzugsweise von 14 bis 49 Gew.-% und insbesondere von 16 bis 38 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit einem Gehalt an Dispersionsmittel zwischen 16 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 16 und 26 Gew.-% und insbesondere zwischen 16 und 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Die eingesetzten Dispersionsmittel sind vorzugsweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Die Löslichkeit dieser Dispersionsmittel beträgt dabei bei 25°C vorzugsweise mehr als 200 g/l, bevorzugt mehr als 300 g/l, besonders bevorzugt mehr als 400 g/l, ganz besonders bevorzugt zwischen 430 und 620 g/l und insbesondere zwischen 470 und 580 g/l.

Als Dispersionsmittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere, insbesondere die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren nichtionischen Polymere. Bei dem Dispersionsmittel kann es sich dabei sowohl um ein einzelnes Polymer als auch um Gemische verschiedener wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymere handeln. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Dispersionsmittel bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, Celluloseether, Polyvinylalkohole, Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycol. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung solche gegossenen Körper,

bei denen mindestens ein Dispersionsmittel ein mittleres relatives Molekulargewicht zwischen 200 und 36.000, vorzugsweise zwischen 200 und 12000 und besonders bevorzugt zwischen 300 und 6000 aufweist.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Dispersionsmittel ein nichtionisches Polymer, vorzugsweise ein Poly(alkylen)glykol, bevorzugt ein Poly(ethylen)glykol und/oder ein Poly(propylen)glykol, wobei der Gewichtsanteil des Poly(ethylen)glykols am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 10 und 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.% beträgt. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen das Dispersionsmittel zu mehr als 92 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 94 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 96 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mehr als 98 Gew.-% und insbesondere zu 100 Gew.-% aus einem Poly(alkylen)glykol, vorzugsweise Poly(ethylen)glykol und/oder Poly(propylen)glykol besteht, insbesondere jedoch Poly(ethylen)glykol besteht. Dispersionsmittel, welche neben Poly(ethylen)glykol auch Poly(propylen)glykol enthalten, weisen vorzugsweise ein Verhältnis der Gewichtsanteile von Poly(ethylen)glykol zu Poly(propylen)glykol zwischen 40:1 und 1:2, vorzugsweise zwischen 20:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 10:1 und 1,5:1 und insbesondere zwischen 7:1 und 2:1 auf.

Weitere bevorzugte Dispersionsmittel sind die nichtionischen Tenside, welche sowohl allein, besonders bevorzugt jedoch in Kombination mit einem nichtionischen Polymer eingesetzt werden. Bevorzugt werden insbesondere solche gegossenen Körper, welche als Dispersionsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise mindestens ein endgruppenverschlossenes Poly(oxyalkyliertes) Niotensid umfassen, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensides am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 1 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 50 Gew.% beträgt. Detaillierte Ausführungen zu den einsetzbaren nichtionischen Tensiden finden sich im Rahmen der Beschreibung wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen weiter unten in der Beschreibung.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Dispersionsmitteln mit einem Schmelzpunkt oder Schmelzbereich zwischen 30 und 80°C, vorzugsweise zwischen 35 und 75°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70°C und insbesondere zwischen 45 und 65 °C, wobei diese Dispersionsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Dispersionsmittel, einen Gewichtsanteil oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 70 Gew.% und insbesondere zwischen 80 und 100 Gew.-% aufweisen. In Abhängigkeit von der Ausführungsform und dem Einsatz erfindungsgemäßer gegossener Körper, werden bevorzugt solche Dispersionen eingesetzt, bei denen mindestens ein Dispersionsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb 25°C, vorzugsweise oberhalb 35°C und insbesondere oberhalb 50°C aufweist. Derartige hochschmelzenden Dispersionen eignen sich beispielsweise für den Einsatz in Reinigungsgängen mit hoher Temperatur

oder als Mittel zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen. Es kann jedoch ebenfalls bevorzugt sein, gegossene Körper einzusetzen, bei denen mindestens ein Dispersionsmittel einen Schmelzpunkt unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C und insbesondere unterhalb 40°C aufweist. Diese Dispersionen mit niedrigschmelzenden Anteilen zeichnen sich durch eine verbesserte Verarbeitbarkeit, insbesondere eine verbesserter Portionierbarkeit, während des Gießprozesses aus.

Als dispergierte Stoffe eignen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung alle bei Raumtemperatur festen wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, insbesondere jedoch wasch- oder reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe (Builder und Cobuilder), der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Glaskorrosionsschutzmittel, der Silberschutzmittel und/oder der Enzyme. Eine genauere Beschreibung dieser Inhaltsstoffe findet sich weiter unten im Text.

Der Wassergehalt der vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Kombinationsprodukten als erste wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung eingesetzten Dispersionen beträgt, bezogen auf ihre Gesamtgewicht, bevorzugt weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 23 Gew.-%, bevorzugt weniger als 19 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 12 Gew.-%. Erfindungsgemäß bevorzugte Kombinationsprodukte sind wasserarm oder wasserfrei. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Kombinationsprodukte sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gehalt an freiem Wasser unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 7 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb 1 Gew.-% aufweisen.

Die mit Vorzug als erste wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung eingesetzten Dispersionen zeichnen sich vorteilhafterweise durch eine hohe Dichte aus. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit einer Dichte oberhalb 1,040 g/cm³. Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Dichte oberhalb 1,1 g/cm³, vorzugsweise oberhalb 1,2 g/cm³, besonders bevorzugt oberhalb 1,3 g/cm³ und insbesondere oberhalb 1,4 g/cm³ aufweist. Diese hohe Dichte verringert nicht nur das Gesamtvolumen einer Dosiereinheit des erfindungsgemäßen Kombinationsproduktes sondern verbessert gleichzeitig die mechanische Stabilität der gegossenen Hohlkörper. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Dichte zwischen 1,050 und 1,670 g/cm³, bevorzugt zwischen 1,120 und 1,610 g/cm³, besonders bevorzugt zwischen 1,210 und 1,570 g/cm³, ganz besonders bevorzugt zwischen 1,290 und 1,510 g/cm³, und insbesondere zwischen 1,340 und 1,480 g/cm³ aufweisen. Die Angaben zur Dichte beziehen sich jeweils auf die Dichten der Mittel bei 20°C.

Erfindungsgemäß bevorzugt als erste wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung eingesetzte Dispersionen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich in Wasser (40°C) in weniger als 9 Minuten,

vorzugsweise weniger als 7 Minuten, bevorzugt in weniger als 6 Minuten, besonders bevorzugt in weniger als 5 Minuten und insbesondere in weniger als 4 Minuten auflösen. Zur Bestimmung der Löslichkeit werden 20 g der Dispersion in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine (Miele G 646 PLUS) eingebracht. Es wird der Hauptspülgang eines Standardspülprogramms (45°C) gestartet. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt dabei durch die Messung der Leitfähigkeit, welche über einen Leitfähigkeitssensor aufgezeichnet wird. Der Lösevorgang ist bei Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums beendet. Im Leitfähigkeitsdiagramm entspricht dieses Maximum einem Plateau. Die Leitfähigkeitsmessung beginnt mit dem Einsetzen der Umwälzpumpe im Hauptspülgang. Die eingesetzte Wassermenge beträgt 5 Liter.

Als zweite wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung lassen sich wasch- oder reinigungsaktive Substanzen oder Substanzgemische in fester oder flüssiger Form einsetzen. Mit Vorzug werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als zweite wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung fließfähige wasch- und reinigungsaktive Zubereitungen, vorzugsweise Flüssigkeit(en) und/oder Gel(e) und/oder Pulver und/oder Granulat(e) und/oder Extrudat(e) und/oder Kompaktat(e) eingesetzt.

Der Begriff "Flüssigkeit" bezeichnet in der vorliegenden Anmeldung Substanzen oder Substanzgemische ebenso wie Lösungen oder Suspensionen, welche bei 20°C in flüssigem Aggregatzustand sind.

Pulver ist eine allgemeine Bezeichnung für eine Form der Zerteilung fester Stoffe und/oder Stoffgemische, die man durch Zerkleinern, das heißt Zerreiben oder Zerstoßen in der Reibschale (Pulverisieren), Mahlen in Mühlen oder als Folge von Zerstäubungs- oder Gefriertrocknungen erhält. Eine besonders feine Zerteilung nennt man oft Atomisierung oder Mikronisierung; die entsprechenden Pulver werden als Mikro-Pulver bezeichnet.

Nach der Korngröße ist eine grobe Einteilung der Pulver in Grob-, Fein- u. Feinst-Pulver üblich; eine genauere Klassifizierung pulverförmiger Schüttgüter erfolgt über ihre Schüttdichte und durch Siebanalyse. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Pulver weisen jedoch untere Partikelgrößen von 500 µm, vorzugsweise von 600 µm und insbesondere von 800 µm auf. Methoden zur Bestimmung der unteren Teilchengröße stützen sich gewöhnlich auf die vorgenannte Siebanalyse und sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben.

Pulver lassen sich durch Extrudieren, Pressen, Walzen, Brikettieren, Pelletieren und verwandte Verfahren verdichten und agglomerieren. Jede der im Stand der Technik zur Agglomeration von partikulären Gemischen bekannte Methode ist dabei prinzipiell geeignet, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Feststoffe herzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Feststoff(e) eingesetzte Agglomerate sind neben den Granulaten die Kompaktate und Extrudate.

Als Granulate werden Anhäufungen von Granulatkörnern bezeichnet. Ein Granulat Korn (Granalie) ist ein asymmetrisches Aggregat aus Pulverpartikeln. Granulationsverfahren sind im Stand der Technik breit beschrieben. Granulate können durch Feuchtgranulierung, durch Trockengranulierung bzw. Kompaktierung und durch Schmelzerstarrungsgranulierung hergestellt werden.

Die gebräuchlichste Granulierteknik ist die Feuchtgranulierung, da diese Technik den wenigsten Einschränkungen unterworfen ist und am sichersten zu Granulaten mit günstigen Eigenschaften führt. Die Feuchtgranulierung erfolgt durch Befeuchtung der Pulvermischungen mit Lösungsmitteln und/oder Lösungsmittelgemischen und/oder Lösungen von Bindemitteln und/oder Lösungen von Klebstoffen und wird vorzugsweise in Mischern, Wirbelbetten oder Sprühtürmen durchgeführt, wobei besagte Mischer beispielsweise mit Rühr- und Knetwerkzeugen ausgestattet sein können. Für die Granulation sind jedoch auch Kombinationen von Wirbelbett(en) und Mischer(n), bzw. Kombinationen verschiedener Mischer einsetzbar. Die Granulation erfolgt abhängig vom Ausgangsmaterial sowie den gewünschten Produkteigenschaften unter Einwirkung niedriger bis hoher Scherkräfte.

Erfolgt die Granulation in einem Sprühturm so können als Ausgangsstoffe beispielsweise Schmelzen (Schmelzerstarrung) oder, vorzugsweise wässrige, Aufschlämmungen (Sprühtrocknung) fester Substanzen eingesetzt werden, welche an der Spitze eines Turmes in definierter Tröpfchengröße eingesprüht werden, im freien Fall erstarren bzw. trocknen und am Boden des Turmes als Granulat anfallen. Die Schmelzerstarrung eignet sich im allgemeinen besonders zur Formgebung niedrigschmelzender Stoffe, die im Bereich der Schmelztemperatur stabil sind (z. B. Harnstoff, Ammoniumnitrat u. diverse Formulierungen wie Enzymkonzentrate, Arzneimittel etc.), die entsprechenden Granulate werden auch als Prills bezeichnet. Die Sprühtrocknung wird besonders für die Herstellung von Waschmitteln oder Waschmittelbestandteilen eingesetzt.

Weitere im Stand der Technik beschriebene Agglomerationstechniken sind die Extruder- oder Lochwalzengranulierungen, bei denen optional mit Granulierflüssigkeit versetzte Pulvergemische beim Verpressen durch Lochscheiben (Extrusion) oder auf Lochwalzen plastisch verformt werden. Die Produkte der Extrudergranulierung werden auch als Extrudate bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen wasch- oder reinigungsaktiven Kombinationsprodukte umfassen eine erste wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung in Form eines gegossenen Hohlkörpers sowie mindestens eine weitere wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung. Der Hohlkörper umfaßt dabei eine äußere Wandung sowie einen von dieser äußeren Wandung umgebenen Hohlraum. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der von der äußeren Wandung umgebene Hohlraum wenigstens anteilsweise mit der weiteren (zweiten) wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung befüllt.

Die spezielle Konfektionsform der erfindungsgemäßen Mittel verbessert nicht nur die Wasch- oder Reinigungsleistung dieser Mittel. Aufgrund der optisch augenfälligen Mehrphasigkeit lassen sich durch

dieses Produkt auch Mehrfachwirkkonzepte (z.B. die "2in1" oder "3in1" Konzepte bei maschinellen Geschirrspülmitteln) in einfacher Weise visualisieren. Diese Visualisierung läßt sich durch eine spezielle Einfärbung der erfindungsgemäßen Mittel noch unterstützen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden daher die erste und/oder die zweite wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung eingefärbt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erste wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung einen Farbstoff.

Die Raumform der aus der ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung gegossenen Hohlkörper wird lediglich durch die technischen Möglichkeiten bei der Herstellung dieser Behälter beschränkt. Als Raumform kommen damit alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also Würfel, Quader zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung umfaßt dabei tablettenförmige Behälter bis hin zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1. Weitere mögliche Raumformen sind Kugeln, Halbkugeln oder "gestreckte Kugeln" in Form ellipsoider Kapseln ebenso wie reguläre Polyeder, beispielsweise Tetraeder, Hexaeder, Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder. Denkbar sind weiterhin sternförmige Ausbildungen mit drei, vier, fünf, sechs oder mehr Spitzen oder völlig unregelmäßige Körper, die beispielsweise motivisch ausgestaltet sein können. Als Motive eignen sich in Abhängigkeit von dem Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Mittel zum Beispiel Tierfiguren, wie Hunde, Pferde oder Vögel, florale Motive oder die Darstellung von Früchten. Die motivische Ausgestaltung kann sich aber auch auf unbelebte Gegenstände wie Fahrzeuge, Werkzeuge, Haushaltsgegenstände oder Bekleidung beziehen. Die Oberfläche erfindungsgemäßer Mittel kann in Abhängigkeit von der Art des gewählten Herstellungsverfahrens und der gewählten Verpackung Unebenheiten aufweisen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung gegossene Hohlkörper eine wenigstens anteilsweise planare Standfläche sowie eine dieser Standfläche gegenüberliegende Öffnung auf. Wie bereits erwähnt kann der gegossene Hohlkörper mit der zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung wenigstens anteilsweise befüllt sein, wobei als zweite wasch- oder reinigungsaktive Zubereitung vorzugsweise fließfähige Substanzen oder Substanzgemische wie Flüssigkeiten, Gele, Pulver, Granulate, Extrudate und/oder ein Kompaktate eingesetzt werden. Die resultierenden befüllten Hohlkörper weisen vorzugsweise einen Verschuß bzw. einen "Deckel" auf, welcher die in den Hohlkörper eingefüllten fließfähigen Mittel an einem Herausfallen aus der Öffnung des Hohlkörpers hindert. Ein derartiger Verschuß kann auf unterschiedliche Weise realisiert werden. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird der Hohlkörper durch ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer verschlossen. Bei dem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymer kann es sich um eine einzelne Substanz oder um ein Substanzgemisch handeln. Das Polymer wird vorzugsweise in Form vorgefertigter Folien eingesetzt. Als Folienmaterial eignen sich dabei beispielsweise (acetalisierte)

Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, (modifizierte) Cellulose oder Gelatine. Eine detaillierte Beschreibung dieser Substanzen findet sich weiter unten in der Beschreibung.

Der mit Vorteil eingesetzte Verschuß oder "Deckel" hat die Aufgabe, die in den Hohlkörper eingefüllten fließfähigen Mittel an einem Herausfallen aus der Öffnung des Hohlkörpers zu hindern, soll gleichzeitig jedoch den Zerfall und die Auflösung der erfindungsgemäßen Mittel nicht verzögern. Sofern zum Verschließen erfindungsgemäßer Hohlkörper Polymerfolien eingesetzt werden, ist es bevorzugt, die Dicke des eingesetzten Verschlusses, insbesondere die Dicke der eingesetzten Folien auf ein Minimum zu begrenzen. Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein erfindungsgemäßes Kombinationsprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlkörper ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Verschußteil umfaßt, welches eine Wanddicke unterhalb 200µm, besonders bevorzugt unterhalb 120µm, ganz besonders bevorzugt unterhalb 90µm und insbesondere unterhalb 70µm aufweist.

Außer durch wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere kann die Öffnung der gegossenen Hohlkörper auch durch andere Substanzen oder Substanzgemische verschlossen werden. Bevorzugt werden hierzu im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen oder Substanzgemische eingesetzt. Mit besonderem Vorteil werden zum Verschließen der Hohlkörper insbesondere Substanzen oder Substanzgemische eingesetzt, die sich auch zur Herstellung dieser gegossenen Hohlkörper eignen, wobei insbesondere die weiter oben erwähnten Dispersionen bevorzugt werden.

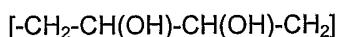
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Kombinationsprodukt wird der gegossene Hohlkörper mit einem vorgefertigten Pouch verschlossen. Derartige Pouches oder "(Schlauch)-Beutel" können beispielsweise durch vertikale oder horizontale Befüllung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Folienstränge oder Tiefziehen, Befüllen und anschließendes Versiegeln wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Folien hergestellt werden. Bevorzugt werden zum Verschließen der Hohlkörper Pouches mit Flüssigfüllung eingesetzt. Die Haftung zwischen dem Hohlkörper und dem Pouch kann ebenso wie die Haftung zwischen dem Hohlkörper und den oben beschriebenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folien in einfacher Weise durch Verkleben realisiert werden.

Neben den bisher beschriebenen Verschlüssen oder "Deckeln" können die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte auch eine komplette Umverpackung aus wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Folie aufweisen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Kombinationsprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung aufweist. Als Verpackungsmaterial eignen sich dabei insbesondere (acetalisierte) Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, (modifizierte) Cellulose oder Gelatine. Diese Substanzen werden in der Folge genauer beschrieben.

“Polyvinylalkohole” (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen 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. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß ein erfindungsgemäßes Mittel mindestens ein Verpackungs- bzw. Hüllmaterial oder Verschlussmaterial aufweist, welches wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das mindestens ein eingesetztes Hüllmaterial zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. Vorzugsweise besteht das gesamte eingesetzte Hüllmaterial zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Hüll- oder Verschlussmaterialien Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß das Hüllmaterial einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 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 Reinigungsmittel mit wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Verpackung sind dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackungsmaterial 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 $\text{MG}(50\%)$ zu $\text{MG}(90\%)$ 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, Mowiol® 8-88 sowie L648, L734, Mowiflex LPTC 221 ex KSE sowie die Compounds der Firma Texas Polymers wie beispielsweise Vinex 2034.

Weitere als Verpackungsmaterial 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 oder wasserdispergierbaren Folien und/oder Behälter 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.

Der Wassergehalt bevorzugter PVAL-Verpackungsmaterialien beträgt vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Gew.% und insbesondere weniger als 4 Gew.-%.

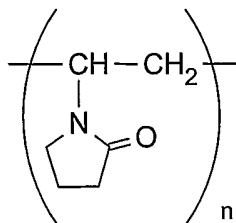
Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

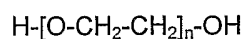
Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verpackung sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfaßt, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche 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.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

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 Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Hüllmaterialien, welche ein Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus umfassen.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige,

verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel erfolgt durch Gießverfahren. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines gegossenen Körpers aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, umfassend die Schritte:

- a) Gießen und in Form bringen einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung unter Ausbildung eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer minimalen Dicke $d_{\min}$;
 - b) Entformen des Körpers;
- dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur Dicke der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Erstarrung der gegossenen Körper durch Kühlung unter den Schmelzpunkt erfolgt. Die Kühlung unter den Schmelzpunkt kann dabei beispielsweise durch Wärmeabgabe an die Umgebung, insbesondere an das Formwerkzeug erfolgen. Besonders bevorzugt ist es jedoch die Wärmeabgabe durch Einsatz

eines Kühlmediums zu unterstützen. Es sind folglich solche erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt, bei denen das Formwerkzeug gekühlt wird. Als ein Kühlmedium eignen sich beispielsweise (getrocknete) Kaltluft, Trockeneis oder flüssiger Stickstoff. Mit besonderem Vorzug werden jedoch im Formwerkzeug zirkulierende, vorzugsweise flüssige Kühlmittel eingesetzt. Die Kühlung des Formwerkzeugs erfolgt vorzugsweise auf Temperaturen unterhalb 20°C, bevorzugt unterhalb 18°C, besonders bevorzugt unterhalb 16°C, ganz besonders bevorzugt unterhalb 14°C und insbesondere unterhalb 10°C. In einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt die Kühlung auf Temperaturen zwischen 5 und 20°C, besonders bevorzugt auf Temperaturen zwischen 8 und 19°C, ganz besonders bevorzugt auf Temperaturen zwischen 11 und 18°C und insbesondere auf Temperaturen zwischen 14 und 17°C.

Das in Form bringen der ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit unterschiedlichen Techniken erfolgen. Im einfachsten Fall wird eine fließfähige Mischung in eine entsprechende Form eingefüllt, dort erhärten gelassen und anschließend entformt. Nachteilig hierbei ist die Ausgestaltung der Form, da die gewünschten Wandstärken der entstehenden Hohlkörper eine schnelle Befüllung komplizierter Geometrien nicht ermöglichen. Bevorzugt werden Verfahren, bei welchen das in Form bringen unter Ausbildung eines Hohlkörpers erfolgt.

Alternativ kann die erstarrende Mischung in eine Form gefüllt werden, die lediglich als Kavität ausgebildet ist. Würde man die Mischung dort erstarren lassen, erhielte man einen kompakten Körper, keine Hohlform. Durch geeignete Verfahrensführung kann gewährleistet werden, daß die Mischung zuerst an der Wandung der Form erstarrt. Dreht man die Form nach einer bestimmten Zeit t um, so fließt die überschüssige Mischung ab und hinterläßt eine Auskleidung der Form, welche selber eine Hohlform darstellt, die nach vollständigem Erstarren entformt werden kann. Wie bereits erwähnt, kann die Befüllung aber auch vor dem Entformen erfolgen; auch eine Befüllung während des Erstarrungsvorgangs ist möglich.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren, bei welchem das in Form bringen durch Wenden und Ausgießen eines Teils der ersten in ein Formwerkzeug gegossenen wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung erfolgt.

Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist damit ein Verfahren zur Herstellung eines gegossenen Hohlkörpers aus einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, umfassend die Schritte:

- a) Gießen einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in die Kavität eines Formwerkzeugs;

b) Wenden der Kavität und ausgießen der überschüssigen Zubereitung unter Ausbildung eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer minimalen Dicke $d_{\min}$;

c) Entformen des Körpers;

dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur Dicke der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt.

In Abhängigkeit vom Erstarrungsmechanismus erfolgt das Wenden des Formwerkzeugs vorzugsweise nach einer Zeit t zwischen 0 und 20 Minuten, bevorzugt nach einer Zeit t zwischen 1 und 17 Minuten, besonders bevorzugt nach einer Zeit zwischen 2 und 14 Minuten, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 11 Minuten und insbesondere zwischen 4 und 8 Minuten.

Alternativ zum vollständigen Befüllen der Kavität und dem Abgießen überschüssiger Mischung kann die Kavität nur teilweise befüllt werden. Die Mischung wird in diesen Fällen mit einem passenden Stempel an die Wandung der Kavität gedrückt, wo sie zum Hohlkörper erstarrt. Diese Verfahrensvariante stellt quasi eine Zwischenform zwischen der "Abgießtechnik" und der Gießtechnik in Negativformen der Hohlkörper dar. Bevorzugt werden daher im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch Verfahren, bei welchen das in Form bringen durch Verdrängen der in ein Formwerkzeug gegossenen wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung mittels eines Stempels erfolgt.

Entsprechende Verfahren zur Herstellung eines gegossenen Hohlkörpers aus einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, umfassend die Schritte:

a) Gießen einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in die Kavität eines Formwerkzeugs;

b) Verdrängen der wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung mittels eines Stempels unter Ausbildung eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer minimalen Dicke $d_{\min}$;

c) Entformen des Körpers;

dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur Dicke der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt, sind besonders bevorzugt.

Besonders vorteilhaft bei dieser Verfahrensführung, die auch als "cold stamp-Methode" bezeichnet wird, ist die Möglichkeit, auch große Stückzahlen mit genau definierter Wandstärke der Hohlkörper herzustellen. Zudem ist das Verfahren weitgehend unempfindlich gegen schwankende Fließeigenschaften und auch bei höherviskosen Mischungen anwendbar. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser bevorzugten Verfahrensvariante wird ein gekühlter Stempel eingesetzt. Die Temperatur dieses gekühlten Stempels beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 20°C, besonders

bevorzugt zwischen 8 und 19°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 11 und 18°C und insbesondere zwischen 14 und 17°C.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren eignen sich insbesondere dazu, Hohlkörper herzustellen, welche eine Form ohne Hinterschneidungen besitzen, also die Form einer "Schale" aufweisen, d.h. eine Öffnungsfläche, welche der größten horizontalen Querschnittsfläche entspricht. Diese "Schalen" können befüllt und optional verschlossen werden.

Hinsichtlich der Form der Schalen sind dem Fachmann bei der Auswahl keine Grenzen gesetzt. Von der Halbkugel über eckige ("kartonartige") Schalen bis hin zu komplizierten Gebilden mit ausgeprägter Oberflächenstruktur (z.B. in Form von Nußschalen oder Tierformen) sind sämtliche Hohlkörper herstellbar.

Während oder nach dem Erstarren werden in einer bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensvariante von den durch Wenden oder Verdrängen erzeugten Hohlkörpern die aus dem Formwerkzeug heraushängende Nasen oder Ränder erstarrter wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung durch Messer abgeschnitten oder abgeschabt und/oder mit einer Walze entfernt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zum Schneiden oder Schaben oder Walzen beheizte Messer oder Schaber oder Walzen eingesetzt. Die Temperatur dieser beheizten Messer, Schaber oder Walzen beträgt vorzugsweise mindestens 35°C, bevorzugt mindestens 45°C und insbesondere zwischen 50 und 90°C.

Es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, Hohlkörper herzustellen, welche nur eine kleine Öffnung besitzen und die entstandene Hohlform später durch dieses kleine "Spundloch" zu befüllen. Entsprechende Verfahren werden großtechnisch zumeist mit schließbaren Doppelformen durchgeführt, die mit einer zur Wandauskleidung in der gewünschten Stärke ausreichenden Menge erstarrender Mischung befüllt und in alle Raumrichtungen bewegt werden. Hierbei sind sämtliche Formgestaltungen möglich, von der Kugel über Eiformen bis hin zu komplizierten hohlen Gebilden wie Tierformen, Firmenlogos usw.. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher ein Verfahren zur Herstellung eines gegossenen Hohlkörpers aus einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, umfassend die Schritte:

- a) Gießen einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in eine schließbare Doppelform;
- b) Bewegen der Doppelform während einer Zeit t zwischen 0 und 20 Minuten unter Ausbildung eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer minimalen Dicke $d_{\min}$;
- c) Entformen des Körpers;

dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur Dicke der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt, sind besonders bevorzugt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gegossenen Hohlkörper können vor oder nach dem Entformen befüllt werden. Es ist nicht erforderlich, ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel einzufüllen, vielmehr können auch einzelne Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe bzw. Vorstufen davon in die Hohlkörper eingefüllt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verfahren, bei denen der Hohlkörper mit einem fließfähigen Material befüllt wird.

Nach dem Befüllen wird der Hohlkörper vorzugsweise versiegelt bzw. verschlossen. Zur Versiegelung eignen sich eine Reihe unterschiedlicher Vorgehensweisen, welche sich in Abhängigkeit von der gewünschten Optik des Verfahrensproduktes bzw. dessen Verwendungszweck unterscheiden können. Die nachfolgend beschriebenen bevorzugten Verfahren zur Versiegelung der gegossenen Hohlkörper sind mit jedem der weiter oben offenbarten Herstellverfahren für derartige Hohlkörper kombinierbar.

Die Versiegelung der Hohlkörper kann beispielsweise

- mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Folien;
- mittels vorgefertigter wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer spritzgegossener oder blasgeformter Verschußteile;
- mittels gießbarer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen;
- mittels vorgefertigter wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beutel, welche wasch- oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe enthalten

In einer ersten bevorzugten Verfahrensvariante zum Versiegeln gegossener Hohlkörper, wird der gegossene Hohlkörper mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymer verschlossen. Die Versiegelung des Hohlkörpers mittels eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers kann beispielsweise durch Besprühen des befüllten Hohlkörpers mit einer flüssigen Polymerzubereitung erfolgen. Bevorzugt werden jedoch Versiegelungsverfahren, bei denen der Hohlkörper mit einem Film aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material verschlossen wird. Weiterhin sind aber auch vorgefertigte wasserlösliche oder wasserdispergierbare spritzgegossene oder blasgeformte Verschußteile einsetzbar. Als Materialien für die Filme, bzw. die Spritzguß- oder Blasformteile eignen sich dabei insbesondere (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate, insbesondere Methylcellulose, und Mischungen hieraus. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Materialien wird auf die Ausführungen zu wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verpackungsmaterialien weiter oben im Text verwiesen.

Bei den zur Versiegelung der Mulden eingesetzten Folien kann es sich um einschichtige Folien, aber auch um Folienlamine handeln. Insbesondere die Folienlamine werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung mit besonderem Vorzug eingesetzt. Für die Durchführung der Versiegelung,

insbesondere für die Zuführung und das Zuschneiden der als Verschlussteil eingesetzten Folien bieten sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung eine Reihe unterschiedlicher Verfahren an.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Siegelfolie nach dem Verschließen der Mulde zugeschnitten. Das Zuschneiden kann dabei beispielsweise durch Stanzen, Messer oder Laser erfolgen. Besonders bevorzugt ist jedoch eine Verfahrensvariante, bei der die Siegelfolie bereits vor dem Versiegeln in Form vorgefertigter Etiketten vorliegt, welche in ihrer Größe auf die Größe der Mulden der Formkörper abgestimmt sind und mittels eines Etikettenauflegers aus einem Vorrat entnommen und auf die Mulden aufgelegt werden.

In einer zweiten bevorzugten Verfahrensvariante zum Versiegeln gegossener Hohlkörper, wird der gegossene Hohlkörper mit einer wasch- oder reinigungsaktiven Substanz oder einem wasch- oder reinigungsaktiven Substanzgemisch verschlossen.

Bei der zur Versiegelung eingesetzten wasch- oder reinigungsaktiven Substanz handelt es sich beispielsweise um eine weitere gießbare wasch- oder reinigungsaktive Substanz, beispielsweise um eine der weiter oben beschriebenen Dispersionen. Als wasch- oder reinigungsaktives Substanzgemisch zur Versiegelung des befüllten Hohlkörpers können aber auch aktivsubstanzhaltige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymere eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt wird die Versiegelung durch Vergießen eines Zuckers, vorzugsweise eines Saccharids aus der Gruppe Glucose, Fructose, Ribose, Maltose, Lactose, Saccharose, Maltodextrin und Isomalt®.

In einer dritten bevorzugten Verfahrensvariante zum Versiegeln gegossener Hohlkörper, wird der gegossene Hohlkörper mit einem vorgefertigten Pouch verschlossen.

Die in dieser Verfahrensvariante eingesetzten vorgefertigten Pouches können durch jedes dem Fachmann bekannte technische Verfahren insbesondere durch Thermoformen oder Vakuumformen aber auch durch vertikale oder horizontale Schlauchbeutelverfahren hergestellt sein. Die Befestigung des Pouches an dem Hohlkörper erfolgt vorzugsweise durch Verkleben oder Verschweißen. Der Pouch weist vorzugsweise wasserlösliche oder wasserdispergierbare Hüllmaterialien, vorzugsweise in Filmform, auf. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Hüllmaterialien wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Der vorgefertigte Pouch kann unbefüllt zur Versiegelung eingesetzt werden. Bevorzugt ist es jedoch den Pouch mit einem oder mehreren wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen zu befüllen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte enthalten neben den Gerüststoffen vorzugsweise einen oder mehrere weitere übliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, bevorzugt aus der Gruppe der Tenside, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle,

Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungs-inhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Weichmacher, Quell- und Schiebefestmittel und/oder UV-Absorber enthalten. Diese Substanzen sollen in der Folge genauer beschrieben werden.

Gerüststoffe

Zu den Gerüststoffe zählen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß diese Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und

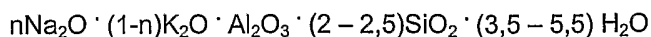
insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

Werden die Silikate als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten diese Mittel vorzugsweise mindestens ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Fa. Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit).

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel (I), in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

Werden die Silikate als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten diese Mittel im Rahmen der vorliegenden Anmeldung einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel. Besonders bevorzugt ist es insbesondere, wenn solche maschinellen Geschirrspülmittel einen Gesamtsilikatgehalt unterhalb 7 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 6 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unterhalb 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2,5 Gew.-% aufweisen, wobei es sich bei diesem Silikat, bezogen auf das Gesamtgewicht des enthaltenen Silikats, vorzugsweise zu mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% um Silikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ handelt.

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 dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. 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.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Dies gilt insbesondere für den Einsatz erfindungsgemäßer Mittel als maschinelle Geschirrspülmittel, welcher im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt ist. 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.

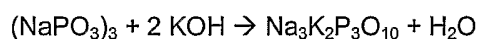
Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate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

Geeignete Phosphate sind beispielsweise das Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , in Form des Dihydrats (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) oder in Form des Monohydrats (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$), das Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , welches wasserfrei oder 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) eingesetzt werden kann, insbesondere jedoch das Trinatriumphosphat (tertiäres Natriumphosphat) Na_3PO_4 , welches als Dodecahydrat, als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eingesetzt werden kann.

Ein weiteres bevorzugtes Phosphat ist das Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 . Weiterhin bevorzugt werden das Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, welches 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) existiert, sowie das entsprechende Kaliumsalz Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

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 $n=3$. Das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) 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.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

Bevorzugt ist es insbesondere Kaliumtripolyphosphat und Natriumtripolyphosphat in einem Gewichtsverhältnis von mehr als 1:1, vorzugsweise mehr als 2:1, bevorzugt mehr als 5:1, besonders bevorzugt mehr als 10:1 und insbesondere mehr als 20:1 einzusetzen. Besonders bevorzugt ist es, ausschließlich Kaliumtripolyphosphat ohne Beimischungen anderer Phosphate einzusetzen.

Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser

Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, 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. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, werden die Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7.5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels (also das Gesamtgewicht des Kombinationsprodukts ohne Verpackung) weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate zu nennen. 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 mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Gerüststoffe 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 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

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 von Wasch- oder Reinigungsmitteln an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

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.

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.

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.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

Tenside

Zur Gruppe der Tenside werden neben den nichtionischen Tensiden weiterhin die anionischen, kationischen und amphotern Tenside gezählt.

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

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.

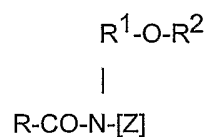
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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 Formel



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

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann 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 C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -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 Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen, wobei nichtionische Tenside 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, besonders bevorzugt sind.

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 Raumtemperaturhochviskose 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. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

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 (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -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 ethoxylierte Niotenside besonders bevorzugt, die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden.

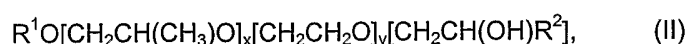
Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole 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. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

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.

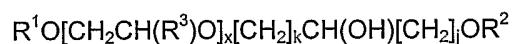
Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent[®] SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

In Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise in Geschirrspülmitteln, wird das nichtionische Tenside der Formel (II)



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht, eingesetzt.

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

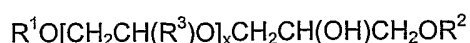


in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 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 aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer

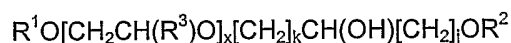
sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

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

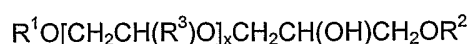


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, werden, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

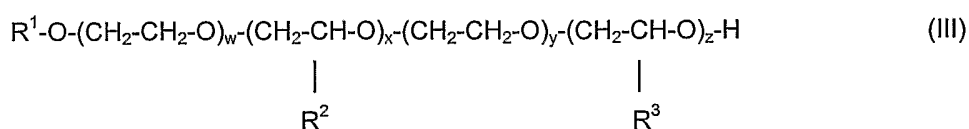


, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, bevorzugt, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel III enthalten



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

Die bevorzugten Niotenside der Formel III lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel III kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R^1 in Formel III für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ bzw. $CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wäßriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

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



in der R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30

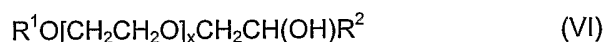
Kohlenstoffatomen steht, welche vorzugsweise zwischen 1 und 5 Hydroxygruppen aufweisen und vorzugsweise weiterhin mit einer Ethergruppe funktionalisiert sind, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 40.

Bei besonders bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel (IV) steht R^3 für H. Bei den resultierenden endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotensiden der Formel (V)



sind insbesondere solche Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, welche vorzugsweise zwischen 1 und 5 Hydroxygruppen aufweisen und x für Werte zwischen 1 und 40 steht.

Insbesondere werden solche endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside bevorzugt, die gemäß der Formel (VI)



neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen R^2 aufweisen, welcher einer monohydroxylierten Zwischengruppe $-CH_2CH(OH)-$ benachbart ist. x steht in dieser Formel für Werte zwischen 1 und 40. Derartige endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside lassen sich beispielsweise durch Umsetzung eines endständigen Epoxids der Formel $R^2CH(O)CH_2$ mit einem ethoxylierten Alkohol der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_{x-1}CH_2CH_2OH$ erhalten.

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

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 Aniontenside sind sulfurierte 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 sulfurierte 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 C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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 C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche 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 C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -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 C_{8-18} -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 eingeeengter 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.

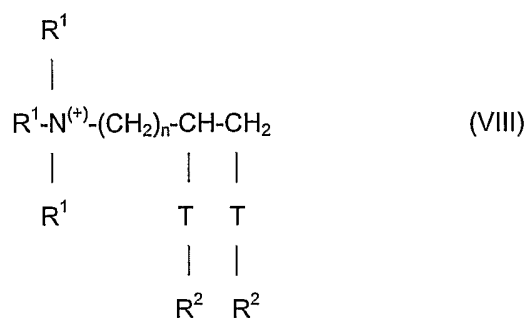
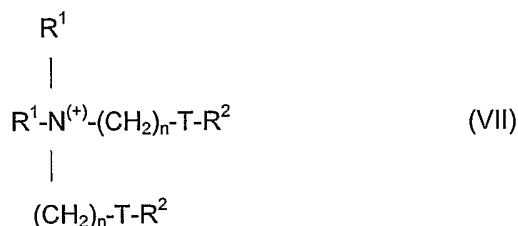
Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren,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

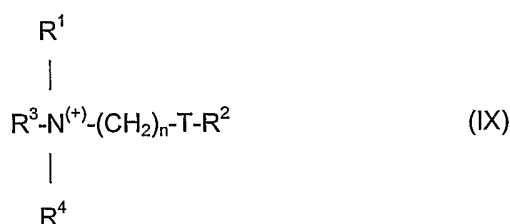
Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form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

Sind die Aniontenside Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel, so beträgt ihr Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine Aniontenside enthalten, werden insbesondere bevorzugt.

An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln VII, VIII oder IX eingesetzt werden:





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; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

In maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

Polymere

Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktive Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphoter Polymere einsetzbar.

Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel X als Monomer bevorzugt,

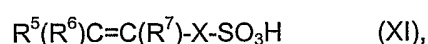


in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht,

wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

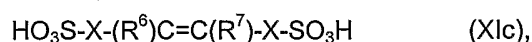
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel X beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel XI bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln XIa, XIb und/oder XIc,



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

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$ in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$ in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel XIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel XIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel XIb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel XIa), Methallylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel XIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel XIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel XIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel XIb),

Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel XIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel XIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel XIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel XIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel XIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel XIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

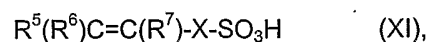
Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel X.



in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel XI



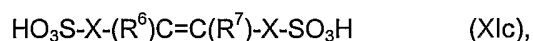
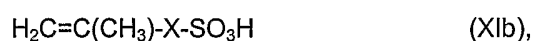
in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln XIa, XIb und/oder XIc:

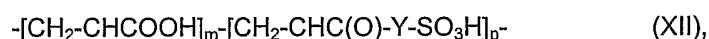


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

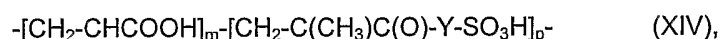
Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz

ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel XIII

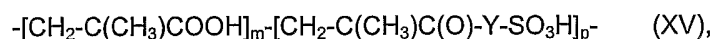


in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel XIV

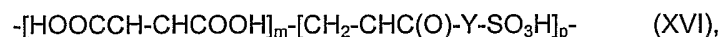


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, ebenso bevorzugt wie Copolymere, der Struktureinheiten der Formel XV



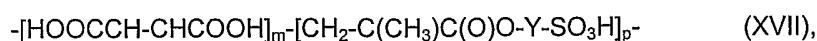
in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel XVI



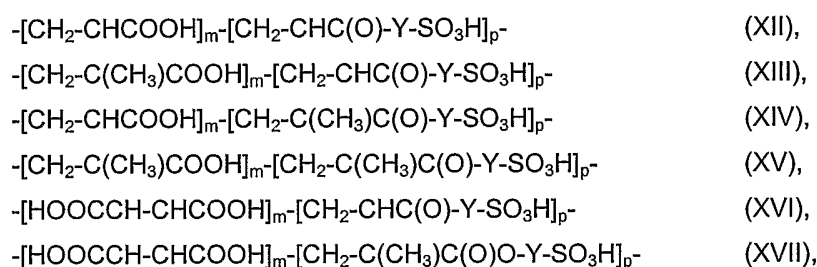
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen,

aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel XVII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäß solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln XII und/oder XIII und/oder XIV und/oder XV und/oder XVI und/oder XVII



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht.

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

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95

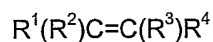
Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Mit besonderem Vorzug werden weiterhin amphotere oder kationische Polymere eingesetzt. Diese besonders bevorzugten Polymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine positive Ladung aufweisen. Derartige Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar, das heißt, sie weisen in Wasser bei 25°C eine Löslichkeit oberhalb 10 mg/ml auf.

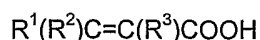
Besonders bevorzugt kationische oder amphotere Polymere enthalten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert, eine heteroatomare Gruppe mit mindestens einer positiv geladenen Gruppe, einem quaternisierten Stickstoffatom oder zumindest einer Amingruppe mit einer positiven Ladung im pH-Bereich zwischen 2 und 11 oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^5$ steht, wobei R^5 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Beispiele für die vorgenannten (unpolmyerisierten) Monomereinheiten sind Diallylamin, Methylallylamin, Dimethyldimethylammoniumsalze, Acrylamidopropyl(trimethyl)ammoniumsalze (R^1 , R^2 , und R^3 , = H, R^4 = $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{X}^-$), Methacrylamidopropyl(trimethyl)ammoniumsalze (R^1 und R^2 = H, R^3 = CH_3 , R^4 = $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{X}^-$).

Besonders bevorzugt als Bestandteil der amphoteren Polymere werden ungesättigte Carbonsäuren der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere enthalten als Monomereinheiten Derivate des Diallylamins, insbesondere Dimethyldiallylammoniumsalz und/oder Methacrylamidopropyl(trimethyl)-ammoniumsalz, vorzugsweise in Form des Chlorids, Bromids, Iodids, Hydroxids, Phosphats, Sulfats, Hydrosulfats, Ethylsulfats, Methylsulfats, Mesylats, Tosylats, Formiats oder Acetats in Kombination mit Monomereinheiten aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren.

Bleichmittel

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäß können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

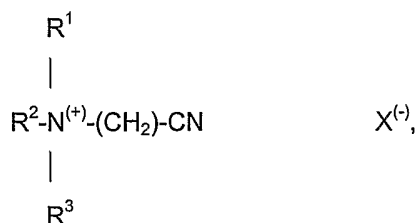
Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und

Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Bleichaktivatoren

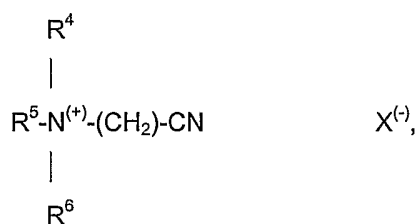
Bleichaktivatoren werden beispielsweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 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.

Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



in der R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, wobei R^4 zusätzlich auch $-H$ sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise $R^5 = R^6 = -CH_3$ und insbesondere $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ gilt und Verbindungen der Formeln $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, in welcher X^- für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

Als Bleichaktivatoren können weiterhin 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 Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenhydriammin (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, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingesetzt 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 N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Sofern neben den Nitrilquats weitere Bleichaktivatoren eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenhydriammin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS),

n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt 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, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Glaskorrosionsinhibitoren

Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion eingesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze.

Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), und Zinkpyrophosphat ($\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$).

Die genannten Zinkverbindungen werden vorzugsweise in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte glaskorrosionsinhibitorhaltige Mittel, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz bzw. den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze – je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den Mitteln sein.

Da die unlöslichen Zinksalze während des Geschirreinigungsverganges größtenteils unverändert bleiben, ist die Partikelgröße der Salze ein zu beachtendes Kriterium, damit die Salze nicht auf Glaswaren oder Maschinenteilen anhaften. Hier sind Mittel bevorzugt, bei denen die unlöslichen Zinksalze eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 100 µm bevorzugt.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

Obwohl alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren eingesetzt werden können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt von Reinigungsmitteln an Zinksalz vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel 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. Als Beispiele der erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole können genannt werden: 5-, -Propyl-, -Butyl-, -Pentyl-, -Heptyl-, -Octyl-, -Nonyl-, -Decyl-, -Undecyl-, -Dodecyl-, -Isononyl-, -Versatic-10-säurealkyl-, -Phenyl-, -p-Tolyl-, -(4-tert. Butylphenyl)-, -(4-Methoxyphenyl)-, -(2-, -3-, -4-Pyridyl)-, -(2-Thienyl)-, -(5-Methyl-2-furyl)-, -(5-Oxo-2-pyrrolidinyl)-, -3-amino-1,2,4-triazol. In Geschirrspülmitteln werden die Alkyl-amino-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen-, Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säurealkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

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.

Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind

vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthält, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzählig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$ sowie deren Gemische., so daß bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$.

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO_3 -Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4)

geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung entstehende Titanylsulfat, TiOSO_4 .

Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der Silberbehandlung leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in Reinigungsmitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte korrosionsinhibitorhaltige Mittel enthalten.

Enzyme

Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma

Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase[®], beziehungsweise Savinase[®] von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP[®] geführten Varianten ab.

Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] und Ovozymes[®] von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect[®], Purafect[®] OXP und Properase[®] von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol[®] von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi[®] von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather[®] und Protease P[®] von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl[®] und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von der Firma Novozymes.

Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT[®].

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase[®], Lipolase[®]Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] und Lipex[®] vertrieben. Desweiteren

sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], Bacillis sp. Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase[®] und Pektinex AR[®] von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapac[®] B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase[®] von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo[®] von der Firma Novozymes erhältlich.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite[®] 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

Die Enzyme stammen beispielsweise entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt vorzugsweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

Die Enzyme können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

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

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

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

Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-substituierte, meta-substituierte und para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomuroid und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene

Fettsäureamidalkoxylate sind geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat, und Magnesiumsalze.

Polyamid-Oligomere oder polymere Verbindungen wie Lignin, wasserlösliche Vinyl-Copolymere oder Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere wirken als Enzymstabilisatoren. Andere polymere Stabilisatoren sind die linearen C₈-C₁₈ Polyoxyalkylene. Alkylpolyglycoside können die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen wirken ebenfalls als Enzym-Stabilisatoren.

Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall. Ein schwefelhaltiges Reduktionsmittel ist beispielsweise Natrium-Sulfit.

Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4,5 und insbesondere von 0,4 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

Desintegrationshilfsmittel

Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugt werden Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-%

zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose eingesetzt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, sind in den desintegrationsmittelhaltigen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationsmittelhaltigen Mittels, enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt können darüber hinaus weiterhin gasentwickelnde Brausesysteme als Tablettendesintegrationshilfsmittel eingesetzt werden. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate bevorzugt sein.

Bevorzugt werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. 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.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Acidifizierungsmittel im Brausesystem aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische.

Duftstoffe

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt verarbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Farbstoffe

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 den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Glas, Keramik, Kunststoffgeschirr oder Textilien, um diese nicht anzufärben.

Lösungsmittel

Zu den Lösungsmitteln zählen insbesondere die nichtwässrigen organischen Lösungsmittel, wobei mit besonderem Vorzug nichtwässrige Lösungsmittel aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Schauminhibitoren

Als Schauminhibitoren 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

Optische Aufheller (sogenannte "Weißtöner") können Wasch- oder Reinigungsmittel zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen von mit diesen Mitteln 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.

Vergrauungsinhibitoren

Vergrauungsinhibitoren in Textilreinigungsmitteln 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 die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, 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. Als Vergrauungsinhibitoren in den partikulären Mitteln einsetzbar sind weiterhin Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische.

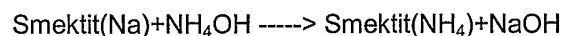
Antimikrobielle Wirkstoffe

Antimikrobielle Wirkstoffe dienen der Bekämpfung von Mikroorganismen. 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 auf den Einsatz dieser Mittel auch gänzlich verzichtet werden kann.

Weichmacher

Die Formulierungen können zudem gewebeweichmachende Tonmineralien aufweisen, die aus einer Vielzahl von Mineralien, insbesondere den Schichtsilikaten ausgewählt sein können. Als vorteilhaft hat sich die Gruppe der Smektiten herausgestellt. Der Begriff Smektit beinhaltet sowohl Tone, in welchen Aluminiumoxyd in einem Silikatgitter vorliegen, als auch Tone, in welchen Magnesiumoxyd in einem Silikatgitter auftreten. Typische Smektiten weisen die folgende allgemeine Formel auf:

$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und Verbindungen mit der folgenden Formel $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Smektite liegen gewöhnlich in einer ausgedehnten Dreischicht-Struktur vor. Spezifische Beispiele von geeigneten Smektiten beinhalten solche, ausgewählt aus der Klasse der Montmorillonite, Hectorite, Volchonskite, Nontronite, Saponite und Sauconite, insbesondere solche mit Alkali- oder Erdalkalimetallionen in der Kristallgitter-Struktur. Bevorzugt ist ein dreischichtiges, expandierbares Aluminiumsilikat, das charakterisiert ist durch ein dioctaedrisches Kristallgitter, wohingegen die ausgedehnte Dreischicht-Magnesiumsilikat-Struktur ein trioctaedrisches Kristallgitter aufweist. Wie bereits zuvor erwähnt, enthalten die Tonminerale kationische Gegenionen, wie beispielsweise Protonen, Natriumionen, Kaliumionen, Calciumion, Magnesiumionen und dergleichen. Für gewöhnlich werden die Tonminerale unterschieden aufgrund der Kationen, die überwiegend oder ausschließlich absorbiert werden. Beispielsweise ist ein Natrium-Bentonit ein solches Tonmineral, in dem als absorbiertes Kation überwiegend Natrium vorliegt. Solche absorbierten Kationen können Austauschreaktionen mit anderen Kationen in wässrigen Lösungen vornehmen. Eine typische Austauschreaktion, die einen Smektit-Typ betrifft, ist die folgende:



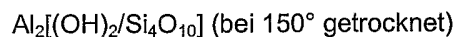
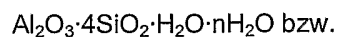
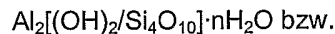
In der vorgenannten Gleichgewichtsreaktion wird ein Äquivalent Ammoniumion ersetzt durch ein Äquivalent Natriumion. Es ist üblich, die Kation-Austauschkapazität in Milliäquivalent/100 g zu messen (meq/100 g). Die Kation-Austauschkapazität der Tone kann auf unterschiedliche Weise bestimmt werden, beispielsweise durch Elektrodialyse oder durch Austausch mit Ammoniumionen, gefolgt von einer Titration, wie beispielsweise in dem Buch von Grimshaw, "The chemistry and physics of clays", Seiten 264 – 265, Interscience 1971, beschrieben wird. Smektite wie beispielsweise Nontonit haben eine Ionenaustauschkapazität von ca. 70 meq/100 g, und Montmorillonite, die eine Austauschkapazität von oberhalb 70 meq/100 g aufweisen, haben sich als äußerst bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung erwiesen, da sie besonders effektiv auf die zu behandelnden Textilien aufziehen und ihnen den gewünschten Weichgriff verleihen. Besonders bevorzugte Tonminerale im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher expandierte dreischichtige Smektit-Typen mit einer Ionenaustauschkapazität von mindestens 50 meq/100 g.

Organophile Tonminerale können ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Solche hydrophob modifizierten Tonminerale, bei denen anorganische Metallionen ausgetauscht werden durch organische Ionen durch den zuvor beschriebenen Austausch-Prozeß sind ebenfalls bevorzugt. Die modifizierten Tonminerale sind sehr gut mit organischen Lösungsmitteln mischbar und haben die Eigenschaft, organische Lösungsmittel zwischen den Schichten einzulagern. Geeignete Beispiele organophiler Tonminerale sind Benton SD-1, SD-2 und SD-3 von Rheox.

Aus der Gruppe der Smektite haben sich als besonders bevorzugt die Bentonite herausgestellt.

Bentonite sind verunreinigte Tone, die durch Verwitterung vulkanischer Tuffe entstanden sind. Aufgrund ihres hohen Gehalts an Montmorillonit besitzen Bentonite wertvolle Eigenschaften wie Quellfähigkeit, Ionenaustauschvermögen und Thixotropie. Es ist dabei möglich, die Eigenschaften der Bentonite dem Verwendungszweck entsprechend zu modifizieren. Bentonite sind als Tonbestandteil in tropischen Böden häufig und werden als Natrium-Bentonit z.B. in Wyoming/USA abgebaut. Natrium-Bentonit weist die günstigsten anwendungstechnischen Eigenschaften (Quellfähigkeit) auf, so daß seine Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Natürlich vorkommende Calcium-Bentonite stammen beispielsweise aus Mississippi/USA oder Texas/USA bzw. aus Landshut/D. Die natürlich gewonnenen Ca-Bentonite werden künstlich durch Austausch von Ca gegen Na in die quellfähigeren Na-Bentonite umgewandelt.

Den Hauptbestandteile der Bentonite bilden sogenannte Montmorillonite, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch in reiner Form eingesetzt werden können. Montmorillonite sind zu den Phyllosilicaten und hier zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonminerale, die monoklin-pseudohexagonal kristallisieren. Montmorillonite bilden überwiegend weiße, grauweiße bis gelbliche, völlig amorph erscheinende, leicht zerreibliche, im Wasser quellende, aber nicht plastisch werdende Massen, die durch die allgemeinen Formeln



beschrieben werden können.

Montmorillonite besitzen eine Dreischicht-Struktur, die aus zwei Tetraeder-Schichten besteht, die über die Kationen einer Oktaeder-Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Die Schichten sind nicht starr verbunden, sondern können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2–7fachen Menge) und anderen Substanzen wie z.B. Alkoholen, Glykolen, Pyridin, Ammonium-Verbindungen, Hydroxy-Aluminosilicat-Ionen usw. aufquellen. Die oben angegebenen Formeln stellen nur angenäherte Formeln dar, da Montmorillonite ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen. So kann Al gegen Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn, Cr, Cu und andere Ionen ausgetauscht werden. Als Folge einer solchen Substitution resultiert eine negative Ladung der Schichten, die durch andere Kationen, bes. Na^+ und Ca^{2+} ausgeglichen wird.

Calcium oder Magnesium-Bentonite sind normalerweise nicht quellbare und gewöhnlicherweise schlechterwirkende Weichmacher. Es ist jedoch vorteilhaft nicht quellbare Bentonite mit Trägermaterialien, wie beispielsweise Polyethylenglykol zu kombinieren, um einen erheblich verbesserten Weichgriff der damit behandelten Textilien zu erzielen. Vorteilhaft sind auch Calcium oder Magnesium-Bentonite, die in Gegenwart einer Natriumquelle, wie beispielsweise NaOH oder NaCO_3 , eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Ton um einen behandelten Montmorillonit-enthaltenden Ton, der die folgenden Eigenschaften aufweist:

- I) Montmorillonit-Gehalt von mindestens 85 % und
- II) wenn der mit Natriumionen aktivierte Ton, getrocknet und zu Partikeln gemahlen wird, dann quellen die gemahlenen Partikel nicht mehr als das zweieinhalbfache an innerhalb einer Zeit von 24 Stunden, wenn entionisiertes Wasser bei Raumtemperatur hinzugefügt wird.

Bevorzugt ist insbesondere ein Montmorillonit-enthaltender Ton, der durch die folgenden Verfahrensschritte erhalten wird:

- a) Trocknen des Tons auf einen Wassergehalt von 25 – 35 Gew.-%,
- b) Extrudieren des getrockneten Materials zu einer Paste;
- c) Trocknen der Paste auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 10 – 14 Gew.-% und
- d) Kalzinieren bei einer Temperatur zwischen 120 und 250°C.

Die chemische Zusammensetzung des als Ausgangsmaterial einzusetzenden Bentonits ist vorzugsweise die folgende:

SiO ₂ :	55,0 – 61,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃ :	14,5 – 17,6 Gew.-%
Fe ₂ O ₃ :	1,45 – 1,7 Gew.-%
CaO:	2,8 – 7,0 Gew.-%
MgO:	5,0 – 6,3 Gew.-%
K ₂ O:	0,5 – 0,58 Gew.-%
Na ₂ O:	0,25 – 0,3 Gew.-%
Mn ₃ O ₄ :	0,04 – 0,25 Gew.-%

Eine detaillierte Beschreibung des Prozesses zur Behandlung des Bentonits findet sich in der WO 00/03959, deren Offenbarung in diese Anmeldung vollumfänglich inkorporiert wird.

Die kristalline Struktur des Montmorillonit ist mehr oder minder beständig gegen Säurebehandlung. Unter Säurebehandlung im Rahmen der Erfindung wird verstanden, daß eine Probe des Tons (beispielsweise 1 g/l) in einer 1N HCl-Lösung für 15 Stunden bei einer Temperatur von 80°C ausgesetzt wird. Es muß dabei erwähnt werden, daß die meisten Tone durch Säurebehandlung mit beispielsweise Flourwasserstoff zerstört werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter Säurebehandlung jedoch die HCl-Behandlung gemeint. Montmorillonite (Magnesium-gesättigt/luftgetrocknet) weisen für gewöhnlich einen maximalen Beugungsabstand von 14 – 15 in der 001-Ebene auf, wenn sie mit Röntgenstrahlung behandelt werden. Dieser maximale Beugungsabstand ändert sich für gewöhnlich auch nicht dadurch, daß der Ton mit HCl behandelt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind jedoch säuresensitive Montmorillonite bevorzugt, also beispielsweise Montmorillonite, deren kristalline Struktur zerstört wird, wenn sie mit HCl behandelt werden. Der Einsatz solcher Tonminerale hat einen den Weichgriff verbessernden Effekt und sorgt zudem für eine bessere Dispergierbarkeit in der wäßrigen Waschlauge oder der wäßrigen Textilbehandlungsflüssigkeit. Die Zerstörung der kristallinen Struktur kann durch Messen des Beugungsabstands bestimmt werden, so daß bei den zerstörten Montmorilloniten der bei kristallinen Montmorilloniten zu erwartende maximale Beugungsabstand in der 001-Ebene von 14 - 15 nicht erscheint.

Ohne an die Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, daß die Säuresensitivität im Zusammenhang steht mit einem erhöhten Austausch von Aluminium durch Magnesium in der octaedrischen Schicht des Montmorillonit-Tons. Bevorzugt ist ein Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ von weniger als 4, besonders bevorzugt von weniger als 3. Die vorgenannten säuresensitiven Montmorillonite haben den Vorteil, daß sie eine verringerte Vergelungstendenz sowie eine verbesserte Dispergierbarkeit in der Waschlauge ermöglichen. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß solche Tonminerale einen verbesserten Weichgriff hervorrufen.

Patentansprüche

1. Gegossener Körper aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in Form eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h , umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer Dicke d , dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$ weniger als 20:1 beträgt.
2. Gegossener Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur dünnsten Stelle der Schale $d_{\min}$, weniger als 18:1, vorzugsweise weniger als 16:1 und insbesondere weniger als 14:1 beträgt.
3. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der ersten wasch- und reinigungsaktiven Zubereitung um eine Dispersion von Feststoffteilchen in einem Dispersionsmittel handelt.
4. Gegossener Körper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion bezogen auf ihr Gesamtgewicht zwischen 1 und 70 Gew.-% Dispersionsmittel, vorzugsweise zwischen 2 und 60 Gew.-% Dispersionsmittel, besonders bevorzugt zwischen 4 und 50 Gew.-% Dispersionsmittel und insbesondere zwischen 6 und 40 Gew.-% Dispersionsmittel umfaßt.
5. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dispersionsmittel ein nichtionisches Polymer, vorzugsweise ein Poly(alkylen)glykol, bevorzugt ein Poly(ethylen)glykol und/oder ein Polypropylenglykol umfaßt, wobei der Gewichtsanteil des Poly(ethylen)glykols am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 10 und 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.-% beträgt.
6. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dispersionsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise mindestens ein endgruppenverschlossenes Poly(oxyalkyliertes) Niotensid umfaßt, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensides am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 1 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 50 Gew.-% beträgt.
7. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Dispersionsmittel ein mittleres relatives Molekulargewicht zwischen 200 und 36.000, vorzugsweise zwischen 200 und 12000 und besonders bevorzugt zwischen 300 und 6000 aufweist.

8. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Dispersionsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb 25°C, vorzugsweise oberhalb 35°C und insbesondere oberhalb 50°C aufweist.
9. Gegossener Körper nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Dispersionsmittel einen Schmelzpunkt unterhalb 60°C, vorzugsweise unterhalb 50°C und insbesondere unterhalb 40°C aufweist.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Dichte oberhalb 1,1 g/cm³, vorzugsweise oberhalb 1,2 g/cm³, besonders bevorzugt oberhalb 1,3 g/cm³ und insbesondere oberhalb 1,4 g/cm³ aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung eines gegossenen Körpers aus einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung, umfassend die Schritte:
 - a) Gießen und in Form bringen einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung unter Ausbildung eines oberseitig geöffneten Grundkörpers der Höhe h, umfassend eine die oberseitige Öffnung des Grundkörpers bildende Schale mit einer minimalen Dicke d_{min};
 - b) Entformen des Körpers;dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Körperhöhe h zur Dicke der Schale d_{min} weniger als 20:1 beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das in Form bringen durch Wenden und Ausgießen eines Teils der ersten in ein Formwerkzeug gegossenen wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das in Form bringen durch Verdrängen der in ein Formwerkzeug gegossenen wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung mittels eines Stempels erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das in Form bringen unter Ausbildung eines Hohlkörpers erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem in Form bringen aus dem Formwerkzeug heraushängende Nasen oder Ränder erstarrter wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung durch Messer abgeschnitten oder abgeschabt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlkörper mit einem fließfähigen Material befüllt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der gegossene Hohlkörper mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymer verschlossen wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der gegossene Hohlkörper mit einer wasch- oder reinigungsaktiven Substanz oder einem wasch- oder reinigungsaktiven Substanzgemisch verschlossen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der gegossene Hohlkörper mit einem vorgefertigten Pouch verschlossen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00

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 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	DE 100 58 647 A (HENKEL KGAA) 29 May 2002 (2002-05-29) paragraphs '0007!', '0014! - paragraph '0018!; claims -----	1-17
A	DE 199 41 266 A (HENKEL KGAA) 8 March 2001 (2001-03-08) page 26, line 65 - page 28, line 254; claims -----	1,11
A	DE 100 64 635 A (HENKEL KGAA) 4 July 2002 (2002-07-04) paragraph '0010!; claims 1,2; figures -----	1,11
A	WO 01/98448 A (KOSUB MIKE ; RECKITT BENCKISER UK LTD (GB); CASONATI ROBERTO (IT); REC) 27 December 2001 (2001-12-27) claims; figures ----- -/-	1,11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 November 2004	02/12/2004
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

International Application No
PCT/EP2004/008937

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 22 973 A (HENKEL KGAA) 2 December 1999 (1999-12-02) claims; figures; examples -----	1, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008937

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10058647	A	29-05-2002	DE 10033827 A1	31-01-2002
			DE 10058647 A1	29-05-2002
			AU 8758001 A	30-01-2002
			WO 0206431 A2	24-01-2002
			EP 1305396 A2	02-05-2003
			JP 2004504443 T	12-02-2004
			US 2004029764 A1	12-02-2004
			DE 10048448 A1	11-04-2002
			DE 10066035 A1	20-06-2002
			DE 10066036 A1	08-05-2002
			DE 10107878 A1	05-09-2002
			DE 20023088 U1	16-01-2003
DE 19941266	A	08-03-2001	DE 19941266 A1	08-03-2001
DE 10064635	A	04-07-2002	DE 10064635 A1	04-07-2002
WO 0198448	A	27-12-2001	AT 256175 T	15-12-2003
			AU 6615101 A	02-01-2002
			BR 0111739 A	01-07-2003
			CA 2411279 A1	27-12-2001
			CN 1436230 T	13-08-2003
			DE 60101482 D1	22-01-2004
			DE 60101482 T2	09-06-2004
			EP 1292663 A1	19-03-2003
			ES 2211812 T3	16-07-2004
			WO 0198448 A1	27-12-2001
			PL 359069 A1	23-08-2004
			US 2003119707 A1	26-06-2003
			ZA 200300441 A	02-04-2004
DE 19822973	A	02-12-1999	DE 19822973 A1	02-12-1999
			CZ 20004393 A3	12-09-2001
			DE 29823506 U1	17-06-1999
			WO 9961574 A1	02-12-1999
			EP 1082406 A1	14-03-2001
			HU 0101872 A2	28-10-2001
			JP 2002516383 T	04-06-2002
			SK 17702000 A3	09-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008937

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 58 647 A (HENKEL KGAA) 29. Mai 2002 (2002-05-29) Absätze '0007!, '0014! - Absatz '0018!; Ansprüche	1-17
A	DE 199 41 266 A (HENKEL KGAA) 8. März 2001 (2001-03-08) Seite 26, Zeile 65 - Seite 28, Zeile 254; Ansprüche	1,11
A	DE 100 64 635 A (HENKEL KGAA) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Absatz '0010!; Ansprüche 1,2; Abbildungen	1,11
A	WO 01/98448 A (KOSUB MIKE ; RECKITT BENCKISER UK LTD (GB); CASONATI ROBERTO (IT); REC) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) Ansprüche; Abbildungen	1,11
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2004

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

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008937

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 22 973 A (HENKEL KGAA) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Ansprüche; Abbildungen; Beispiele -----	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008937

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10058647 A	29-05-2002	DE 10033827 A1	31-01-2002
		DE 10058647 A1	29-05-2002
		AU 8758001 A	30-01-2002
		WO 0206431 A2	24-01-2002
		EP 1305396 A2	02-05-2003
		JP 2004504443 T	12-02-2004
		US 2004029764 A1	12-02-2004
		DE 10048448 A1	11-04-2002
		DE 10066035 A1	20-06-2002
		DE 10066036 A1	08-05-2002
		DE 10107878 A1	05-09-2002
		DE 20023088 U1	16-01-2003
DE 19941266 A	08-03-2001	DE 19941266 A1	08-03-2001
DE 10064635 A	04-07-2002	DE 10064635 A1	04-07-2002
WO 0198448 A	27-12-2001	AT 256175 T	15-12-2003
		AU 6615101 A	02-01-2002
		BR 0111739 A	01-07-2003
		CA 2411279 A1	27-12-2001
		CN 1436230 T	13-08-2003
		DE 60101482 D1	22-01-2004
		DE 60101482 T2	09-06-2004
		EP 1292663 A1	19-03-2003
		ES 2211812 T3	16-07-2004
		WO 0198448 A1	27-12-2001
		PL 359069 A1	23-08-2004
		US 2003119707 A1	26-06-2003
		ZA 200300441 A	02-04-2004
DE 19822973 A	02-12-1999	DE 19822973 A1	02-12-1999
		CZ 20004393 A3	12-09-2001
		DE 29823506 U1	17-06-1999
		WO 9961574 A1	02-12-1999
		EP 1082406 A1	14-03-2001
		HU 0101872 A2	28-10-2001
		JP 2002516383 T	04-06-2002
		SK 17702000 A3	09-04-2001