



(11)

EP 3 574 075 B1

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**08.01.2025 Patentblatt 2025/02**

(21) Anmeldenummer: **18701336.2**(22) Anmeldetag: **24.01.2018**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C11D 17/04** (2006.01)      **C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 3/33** (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C11D 17/0052; C11D 3/33; C11D 3/3707;**  
**C11D 17/0078; C11D 17/044**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2018/051665**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2018/138121 (02.08.2018 Gazette 2018/31)**

**(54) FORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

MOLDED BODY AND METHOD FOR PRODUCING IT

CORPS MOULÉ ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

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

(30) Priorität: **24.01.2017 DE 102017201096**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.12.2019 Patentblatt 2019/49**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **KURTH, Oliver  
40764 Langenfeld (DE)**

- **BELLOMI, Luca  
40627 Düsseldorf (DE)**
- **VOCKENROTH, Inga Kerstin  
40227 Düsseldorf (DE)**
- **DRIESCH, von den Karl-Josef  
40789 Monheim (DE)**
- **DORRA, Klaus  
40591 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A2- 0 203 523**      **WO-A1-2004/085596**  
**WO-A1-2005/019401**      **WO-A1-2005/019402**  
**US-A1- 2002 002 129**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen im Gussverfahren hergestellten Formkörper, ein Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend den Formkörper, Verfahren zur Herstellung des Formkörpers sowie das Wasch- oder Reinigungsmittels, sowie deren Verwendung.

**[0002]** Bei Wasch- oder Reinigungsmitteln hat sich zunehmend durchgesetzt, dass diese in Portionsgrößen vorkonfektioniert sind, so dass die Dosierung durch den Verbraucher in einfacher Art und Weise vorgenommen werden kann. Hier haben sich Angebotsformen in Beuteln oder in komprimierter Form als Tablette durchgesetzt.

**[0003]** Tabletten weisen dabei häufig zwei Phasen auf, wobei eine Phase ein räumlich getrennter, optisch durch den Verbraucher zu unterscheidender Bereich der Tablette ist. So können Bestandteile eines Wasch- oder Reinigungsmittels, welche gegebenenfalls nicht miteinander kompatibel sind, getrennt werden, wodurch eine Lagerstabilität erreicht wird, ohne dass die Reinigungswirkung verloren geht.

**[0004]** Gerade die Herstellung komprimierter Formen kann jedoch problematisch sein, insbesondere dann, wenn hygrokopische Bestandteile in der Formulierung enthalten sind. So erhaltene Formulierungen können nicht mehr zu einer stabilen Tablette komprimiert werden.

**[0005]** EP 1 923 456 A1 offenbart die Herstellung von Formkörpern mittels Injection Moulding (Spritzgießen) als Alternative zur Herstellung von Tabletten als kompaktierten Formkörpern. Diese weisen jedoch eine Löslichkeit auf, die bei der maschinellen Reinigung von Geschirr nicht sicherstellt, dass dieser vollständig gelöst werden kann.

**[0006]** Die Patentanmeldungen WO2005019401 A1 und WO2005019402 A1 beschreiben Wasch- oder Reinigungsmitteln, die durch Gießverfahren hergestellt werden können.

**[0007]** In der WO2004085596 A1 werden Wasch- oder Reinigungsmittel offenbart, die eine Dispersion von Feststoffteilchen in einem Dispersionsmittel enthalten.

**[0008]** Es ist nun die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein vorportioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, welches die Nachteile von im Stand der Technik bekannten Bereitstellungsformen zumindest im Wesentlichen vermeidet.

**[0009]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass ein Formkörper, der im Gussverfahren hergestellt wird, besonders gute Eigenschaften aufweist und in einem Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden kann. In einer ersten Ausführungsform wird daher die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch einen im Gussverfahren hergestellten Formkörper für ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat, der dadurch gekennzeichnet ist, dass er wenigstens einen bei einer Temperatur von 70 °C oder weniger schmelzbaren Trägerstoff der bei Raumtemperatur (20°C) fest ist, und wenigstens eine pulverförmige oder granulierte Aktivsubstanz aufweist, wobei die Aktivsubstanz ein Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen ist, bei welchen es sich um Methylglycidiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze, Glutamindiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethyldiamidiessigsäure oder ihre Salze (EDDS) handelt.

**[0010]** Werden in der vorliegenden Anmeldung Temperaturen genannt, so sind diese auf einen Standarddruck von 1bar bezogen. Werden Aggregatzustände ohne weitere Angaben gemacht, so beziehen diese sich auf Raumtemperatur, also eine Temperatur von 20 °C und ebenfalls Standarddruck von 1bar.

**[0011]** Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden. "Mindestens ein" oder "wenigstens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr.

**[0012]** Während im Stand der Technik, wie beispielsweise in der EP 1 923 456 A1, Formkörper beschrieben sind, die durch Injection Moulding (Spritzgußverfahren) hergestellt werden, hat sich überraschenderweise gezeigt, dass im Gussverfahren hergestellte Formkörper gegenüber solchen im Stand der Technik beschriebenen deutliche Vorteile aufweisen.

**[0013]** Während im Injection Moulding hergestellte Formkörper Lösezeiten von 22 bis 50 Minuten bei vorgeheizter Temperatur von 50 °C aufweisen, sind die Formkörper gemäß der vorliegenden Erfindung, die im Gussverfahren hergestellt werden, bereits bei weniger als 20 Minuten, insbesondere bei weniger als 15 Minuten in üblichen Waschvorgängen löslich. Wird auch hier, wie im Stand der Technik in Form der EP 1 923 456 A1, eine vorgeheizte Maschine eingesetzt, so beträgt die Löslichkeit, beziehungsweise der Zeitraum, bis eine Löslichkeit erreicht wird insgesamt, weniger als 15 Minuten. Bei einem üblichen Waschgang, bei dem zunächst mit kaltem Wasser gespült wird und die Temperatur erst im Laufe des Spülverfahrens erreicht wird, beträgt die Löslichkeit weniger als 20 Minuten und insbesondere 18 Minuten

oder weniger. Die Löslichkeit oder Zerfallszeit gibt den Zeitraum an, in welchem der Formkörper im Wesentlichen vollständig im Spülwasser gelöst ist. Erfindungsgemäße Formkörper weisen eine Zerfallszeit von 0 bis 30 Minuten, insbesondere von 1 bis 20 Minuten, bevorzugt von 5 bis 15 Minuten auf.

[0014] Beim Spritzgießen (Spritzgußverfahren, Injection Moulding), wie es im Stand der Technik beschrieben ist, werden die im späteren Formkörper enthaltenen Materialien zunächst verflüssigt und dann unter Druck in ein verschließbares Werkzeug, welches die spätere Form des Formkörpers vorgibt, eingebracht. Der hierfür notwendige Druck liegt bei 50 bis 200 bar. Zudem sind eventuell enthaltene Feststoffe in ihrer Teilchengröße beschränkt, damit sie in einer Spritzgussvorrichtung verarbeitet werden können. Mögliche Teilchengrößen, die gemäß dem Stand der Technik noch verarbeitet werden können, ohne dass es zu einer Abreibung an der Spritzgussvorrichtung und insbesondere an den Düsen kommt, sind im Bereich von 50 µm bis 2000 µm. Die zur Erzeugung der notwendigen Drücke vorhandene Spritzeinheit/Spritzdüse verschleißt jedoch durch die festen Partikel, so dass das Spritzgussverfahren mit einem hohen technischen Aufwand und Kosten verbunden ist.

[0015] Im Gegensatz hierzu bietet die vorliegende Erfindung Formkörper, bei welchen sich auf Grund des Herstellungsverfahrens keine Einschränkung im Hinblick auf die Teilchengröße von im Formkörper enthaltenen festen Aktivsubstanz ergibt. Lediglich die optische Erscheinung des Endprodukts und gegebenenfalls die Form des Formkörpers limitieren hier die Teilchengröße. Bei erfindungsgemäßen Formkörpern wird eine Gussmasse durch erwärmen eines schmelzbaren Trägerstoffes hergestellt. Dieser Trägerstoff wird bis zu einer Temperatur erwärmt, bei welcher er fließfähig ist und mit der Aktivsubstanz gemischt werden kann. Typischerweise werden hier Temperaturen von 70 °C oder weniger, vorzugsweise von 40 °C bis 70 °C erreicht. Die dann erhaltene fließfähige Mischung kann bei Raumtemperatur weiter verarbeitet werden, in dem sie in eine geeignete Form gegossen wird, ohne dass hierfür Druck aufgewandt wird. Erfindungsgemäß kann somit ein Formkörper mit einem hohen Gehalt an Aktivsubstanz bereitgestellt werden, ohne dass hierfür Druck bei der Herstellung aufgewandt werden muss.

[0016] Auch ist die Formgebung im erfindungsgemäßen Gussverfahren flexibler als beim Spritzgießen. Während beim Spritzgießen ein verschließbares Werkzeug notwendig ist, welches unter Druck befüllt wird, kann im Gussverfahren eine offene Form befüllt werden, wodurch sich eine größere Auswahl an möglichen Formen ergibt. Zudem muss die Form im Gussverfahren keinem besonderen Druck standhalten, da dieser nur dem Umgebungsdruck und dem sich aus dem Gewicht der Gussmasse ergebenden Druck entspricht.

[0017] Der erfindungsgemäße Formkörper weist somit gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Zudem ist er durch die Wahl einer geeigneten Form in unterschiedlichen Dimensionen herstellbar. So ist es erfindungsgemäß beispielsweise möglich, dass der Formkörper ein dreidimensionales Gebilde mit einer beliebigen Form darstellt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist jedoch, dass der Formkörper keine, 1, 2, 3 oder mehrere, insbesondere 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2 Kavitäten aufweist. In diese Kavitäten kann dann je nach Bedarf und gewünschter Verwendung unterschiedlicher weitere Rezepturbestandteile eines Wasch- oder Reinigungsmittels eingebracht werden. Mehrere Kavitäten ermöglichen eine Trennung von Wirkstoffen, welche beispielsweise bei einer Lagerung nicht miteinander kompatibel sind, so dass ein Mittel mit verbesserter Lagerstabilität gegenüber handelsüblichen Tabletten erhalten wird.

[0018] Weist der Formkörper eine oder mehrere Kavitäten auf, so sind am Rand bei einer Kavität und bei mehreren Kavitäten zwischen den einzelnen Kavitäten Stege vorhanden, die die jeweiligen Kavitäten ausbilden. Die Stegbreite liegt vorzugsweise im Bereich von 1 mm bis 4 mm, insbesondere von 1 mm bis 2 mm. Geringere Stegbreiten führen zu einer Instabilität der Kavitäten. Größere Stegbreiten führen zu einem unästhetischen Aussehen. Zudem sind dann die Kavitäten an sich durch ein sehr geringes Volumen definiert, so dass hier nur geringe Mengen an weiteren Rezepturbestandteilen eingebracht werden könnten.

[0019] Das Gesamtvolumen des Formkörpers beträgt vorzugsweise 12 bis 25 ml, insbesondere 15 bis 20 ml. Dies schließt das Volumen von Kavitäten, soweit diese vorhanden sind, ein, so dass durch das Gesamtvolumen die Gesamtausdehnung des Formkörpers definiert wird.

[0020] Weist der Formkörper eine Kavität auf, so beträgt das Volumen der einen Kavität vorzugsweise 5 ml bis 8 ml, insbesondere von 6 ml bis 7 ml. Weist der Formkörper zwei Kavitäten auf, so können diese die gleiche oder voneinander verschiedenen Größen aufweisen. Bevorzugt sind die großenunterschiedlich. Dabei beträgt das Volumen der ersten Kavität vorzugsweise 1 ml bis 3 ml und insbesondere 1,5 ml bis 2,5 ml. Das Volumen der zweiten Kavität liegt vorzugsweise im Bereich von 3 ml bis 6 ml, insbesondere von 4 ml bis 5 ml. Das Verhältnis der Volumina von erster Kavität zu zweiter Kavität liegt vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:4 und insbesondere von 1:2 bis 1:3. Das Verhältnis der Volumina der Kavitäten (Gesamtvolumen aller Kavitäten) zum Gesamtvolumen des Formkörpers liegt vorzugsweise bei 1:1 bis 1:4, insbesondere bei 1:2 bis 1:3 oder bei 1:2,5.

[0021] Der Formkörper weist wenigstens einen Trägerstoff auf, der bei einer Temperatur von 70 °C oder weniger schmelzbar und bei Raumtemperatur fest ist. In den geschmolzenen Trägerstoff kann dann eine oder mehrere Aktivsubstanz eingearbeitet werden, die pulverförmig oder granuliert vorliegen. Aus der so erhaltenen Gussmasse wird dann der erfindungsgemäße Formkörper im Gussverfahren erhalten. Der Anteil am schmelzbaren Trägerstoff liegt insbesondere im Bereich von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht des Formkörpers. Der Anteil an pulverförmiger oder granulierter Aktivsubstanz liegt insbesondere im Bereich von 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% bevorzugt von 60 Gew.-% bis 70 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.

[0022] Eine entsprechende Suspension aus Trägerstoff und Aktivsubstanz kann in annähernd jede beliebige Form gegossen werden, um einerseits ästhetischen Ansprüchen des Verbrauchers zu genügen jedoch auch um Temperatur empfindliche Rezepturbestandteile, wie beispielsweise Enzyme, Bleichaktivatoren, Bleichmittel oder Gerüststoffe wie Percarbonaten hiervon auszunehmen. Diese können dann in die eine oder mehrere Kavität, soweit vorhanden, eingebracht werden.

[0023] An die Gießmasse in Form der Suspension (Schmelzmasse) beziehungsweise dem als Formkörper erhaltenen Gießkörper sind bestimmte Anforderungen zu stellen. So muss die Fließfähigkeit der Schmelzmasse, also der Gießmasse, derart sein, dass sie in eine geeignete Form eingebracht werden kann. Die Mengen an schmelzbarem Trägerstoff und Aktivsubstanz sind dabei so zu wählen, dass genau dies erfüllt ist. Ist ein zu hoher Anteil an fester Aktivsubstanz vorhanden, so kann diese einen Einfluss auf die Fließfähigkeit und auf mögliche Stegbreiten in der Gießform haben. Auch können bei unterschiedlichen Größen Schrumpfungseffekte im Volumen auftreten. Auch sollte die feste beziehungsweise granulierte Aktivsubstanz eine solche Teilchengröße aufweisen, dass der Einfluss auf Oberflächenoptik und Löslichkeit möglichst gering ist. Die schmelzbare Trägersubstanz beeinflusst ihrerseits Härte, Stabilität und Festigkeit des Formkörpers. Sie hat Einfluss auf die Löslichkeit des Formkörpers und den Wirksubstanzgehalt.

[0024] Die Aushärtezeit der Schmelze ist für die spätere Verwendung als Formkörper nicht relevant. Die Aushärtung sollte jedoch so sein, dass eine wirtschaftliche Produzierbarkeit in großer Stückzahl möglich ist. Die Aushärtezeit der Schmelze, also der Gussmasse in der entsprechenden Form liegt vorzugsweise im Bereich 1 bis 20 Minuten, insbesondere von 1 bis 15 Minuten und besonders bevorzugt von 1 bis 10 Minuten. Längere Aushärtezeiten können auftreten, wenn der Formkörper keine Kavität aufweist. Bei einer oder mehreren Kavitäten sollte die Aushärtezeit bevorzugt im Bereich 1 bis 15 Minuten, und insbesondere von 5 bis 10 Minuten liegen.

[0025] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch das Gussverfahren in der Herstellung eine Löslichkeit des Formkörpers in Wasser erreicht werden kann, die durch andere Herstellungsverfahren für Formkörper nicht erreicht werden kann. Dies ermöglicht eine schnelle Verfügbarkeit aller Rezepturbestandteile, was wiederum notwendig ist für ein hohes Leistungsspektrum bei der Reinigung.

[0026] Auch die Stabilität der im Gussverfahren hergestellten Formkörper stellt keinen Nachteil gegenüber dem Stand der Technik dar. In Abhängigkeit der genauen Zusammensetzung weist der erfindungsgemäß Formkörper bevorzugt eine Festigkeit von 80 bis 200 N, insbesondere von 100 bis 180 N auf. Die Festigkeit ist dabei die Bruchhärte des Formkörpers in N unabhängig von der Zahl der Kavitäten.

[0027] Die Bruchhärte der Formkörper kann dabei mit üblichen Kraftmessgeräten, wie beispielsweise einem Chatillon TCM 201-M (Fa. Wagner Instruments, Greenwich, USA), und geeigneten Kraftmessdosen, wie beispielsweise PCE FG 200 (Fa. PCE Deutschland GmbH, Meschede, Deutschland) durchgeführt werden. Dabei wird der zu untersuchende Formkörper auf eine Ablage (üblicherweise ein Runddorn mit einem Durchmesser von etwa 8mm) gelegt und von oben mit einem Keil (üblicherweise mit einer Breite von etwa 30mm) gescherzt, bis es zum Bruch des Formkörpers kommt. Der Vorschub beträgt üblicherweise 25mm/min.

[0028] Zudem hat sich weiter überraschend gezeigt, dass die erhaltenen Formkörper mit wasserlöslichen Verpackungen keine enge Verbindung eingehen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Formkörper weiterhin eine wasserlösliche Umhüllung, insbesondere in Form einer wasserlöslichen Folie auf. Diese kann um den Formkörper als Ganzes aufgebracht werden. Weist dieser Kavitäten auf, so kann die wasserlösliche Folie auch lediglich die Kavitäten überdecken, so dass diese als eine Art Verschluss dienen. Dabei hat sich gezeigt, dass der erfindungsgemäß Formkörper antihaftende Eigenschaften gegenüber entsprechenden wasserlöslichen Folien und insbesondere solchen, die Polyvinylalkohole (PVA) aufweisen, zeigt, wodurch eine verbesserte Produzierbarkeit möglich ist.

[0029] Der Formkörper kann erfindungsgemäß einen oder mehrere schmelzbare Trägerstoffe aufweisen. Der schmelzbare Trägerstoff ist insbesondere ausgewählt aus Polymeren, Xylitol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol (EHPD), nichtionischen Tensiden, sowie Mischungen aus diesen. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyalkylenglycole, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidon Vinyllester Copolymeren und/oder Celluloseether, wobei Polyalkylenglycole besonders bevorzugte Polymere sind. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der schmelzbare Trägerstoff daher ausgewählt aus Polyalkylenglycole, Xylitol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol (EHPD), nichtionischen Tensiden, sowie Mischungen aus diesen; besonders bevorzugt ist der schmelzbare Trägerstoff daher ausgewählt aus Polyalkylenglycole, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol (EHPD), nichtionischen Tensiden, sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäß Formkörper enthalten als schmelzbaren Trägerstoff mindestens ein nichtionisches Polymer und/oder vorzugsweise ein Poly(alkylen)glykol, bevorzugt ein Poly(ethylen)glykol und/oder ein Poly(propylen)glykol. Die als schmelzbare Trägerstoffe bevorzugten nichtionischen Tenside sowie bevorzugte Polymere und hier bevorzugte Polyalkylenglycole werden im Folgenden genauer beschrieben.

[0030] Als nichtionische Tenside können übliche dem Fachmann bekannte nichtionische Tenside eingesetzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden allerdings nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole

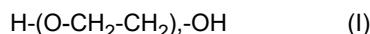
verwendet. Eine Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden als schmelzbarer Trägerstoff eingesetzt werden können, sind alkoxilierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester.

**[0031]** Bevorzugt werden in diesem Zusammenhang insbesondere solche nichtionischen Tenside, bei denen es sich um endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierte) Niotenside gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CH_2O]_xR^2$  handelt, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, und wobei  $x$  für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht, eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate, in denen  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{12-20}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{16-18}$  Alkylrest, und/oder  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{4-22}$  Alkylrest, vorzugsweise einen  $C_{4-14}$  Alkylrest, noch bevorzugter einen  $C_{6-12}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{8-10}$  Alkylrest steht.

**[0032]** In einer weiteren Ausführungsform werden die als schmelzbarer Trägerstoff vorstehend beschriebenen endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside mit einem weiteren Tensid aus der Gruppe der nicht endgruppenverschlossenen, poly(oxyalkylierten) Niotenside gemäß der Formel  $R^1O[CH_2CR^3HO_xH]$  kombiniert, wobei  $R^1$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, jedes  $R^3$  unabhängig für H,  $CH_3$  oder  $CH_2-CH_3$ , vorzugsweise für H oder  $CH_3$  steht, und x für Werte zwischen 1 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 15 und 50 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 25 steht. Ganz besonders bevorzugt sind Fettalkoholethoxylate oder Fettalkoholethoxy-propoxylate, in denen  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten  $C_{12-20}$  Alkylrest, insbesondere für einen linearen oder verzweigten  $C_{16-18}$  Alkylrest steht.

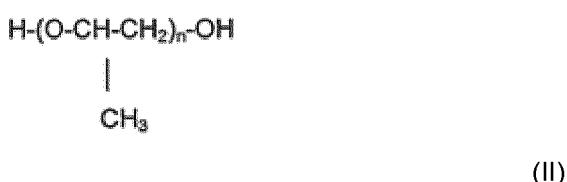
**[0033]** Generell haben die als schmelzbaren Trägerstoff eingesetzten nichtionische Tenside einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 25°C, vorzugsweise zwischen 40 °C und 70°C ist/sind besonders bevorzugt.

**[0034]** Geeignete Polymere sind beispielsweise solche Polymere, die in der WO 2004/085592 A1 auf den Seiten 3 bis 7 als Dispersionsmittel genannt sind, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders bevorzugt sind die auf den Seiten 6 und 7 beschriebenen Polyalkylenglycole. Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel I:



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so dass "PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel (I) entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone- Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen. Das mittlere relative Molekulargewicht der bevorzugt eingesetzten Poly(alkylen)glykole, beträgt vorzugsweise zwischen 200 und 36.000, bevorzugt zwischen 200 und 6000 und besonders bevorzugt zwischen 300 und 5000. Besonders bevorzugt ist PEG mit einem mittleren relativen Molekulargewicht von 1500 bis 6000, insbesondere von 3000 bis 5000.

**[0035]** Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel II:



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

**[0036]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formkörper enthalten als schmelzbaren Trägerstoff mindestens ein nichtionisches Polymer, vorzugsweise ein Poly(alkylen)glykol, bevorzugt ein Poly(ethylen)glykol und/oder ein Poly(propylen)glykol, wobei insbesondere bevorzugt der Gewichtsanteil des Poly(ethylen)glykols am Gesamtgewicht der schmelzbaren Trägerstoffe vorzugsweise zwischen 10 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 80

5 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.% beträgt. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Formkörper, bei denen der schmelzbare Trägerstoff 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. Schmelzbare Trägerstoffe, 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.

10 **[0037]** Ebenso können neben der erfindungsgemäßen Aktivsubstanz, zusätzlich eine oder mehrere unterschiedliche Aktivsubstanzen im Formkörper enthalten sein. Hierbei kann es sich um übliche in Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltene Bestandteile handeln, welche bei Temperaturen von bis zu 70 °C stabil und ohne Wirkverlust verarbeitet werden können. Die weitere pulverförmige oder granulierte Aktivsubstanz ist insbesondere ausgewählt aus Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden, Stabilisatoren, Gerüststoffen, Puffern, Korrosionsinhibitoren, Alkaliträgern sowie Mischungen dieser. Diese Aktivsubstanzen können auch als Rezepturbestandteil eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels in gegebenenfalls vorhandene Kavitäten eingebracht werden und sind in diesem Zusammenhang 20 dann auch erläutert. Im Folgenden werden die für den Formkörper als Aktivsubstanz besonders bevorzugten Verbindungen ausgeführt.

25 **[0038]** Der Gesamtensidgehalt erfindungsgemäßer Formkörper liegt im Bereich von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers. Dies schließt Tenside, die als Aktivsubstanz, schmelzbaren und flüssigen Trägerstoff enthalten sind, ein.

30 **[0039]** Die erfindungsgemäß zwingend enthaltene Aktivsubstanz, ist ein Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen, wobei es sich um Methylglycidiessigsäure (MGDA) oder ihre Salze, Glutamidiessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylen diamidiessigsäure oder ihre Salze (EDDS) handelt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Komplexbildner um Methylglycidiessigsäure.

35 **[0040]** Geeignete Gerüststoffe sind Silikate, Disilikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate und Disilikate. Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen. Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

40 **[0041]** Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

45 **[0042]** Besonders bevorzugt ist der Einsatz von von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalcarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), sowie Citraten (als Dihydrat oder Anhydrat).

50 **[0043]** Geeignete bevorzugte Alkaliträger sind Alkalimetallcarbonate, insbesondere Na-Carbonat. Als Korrosionsinhibitor besonders bevorzugt sind Zink-Salze, insbesondere Zink-Aacetat.

55 **[0044]** Geeignete Tenside sind insbesondere nichtionische Tenside, welche nachfolgend beschrieben werden. Als nichtionische Tenside als Aktivsubstanz eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0045]** 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.

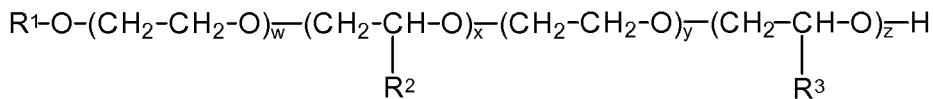
**[0046]** Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

**[0047]** Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside als Aktivsubstanz eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die Formkörper nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole als Aktivsubstanz.

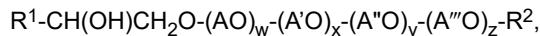
**[0048]** Eine Klasse einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind demnach alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0049]** Bevorzugt als Aktivsubstanz einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen 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 durch gute Schaumkontrolle aus.

**[0050]** Geeignete Niotenside sind solche, 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 nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen. Davon sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C<sub>9-5</sub>-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. Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel



in der

- R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- R<sup>2</sup> für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>), -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

**[0051]** Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, neben einem Rest R<sup>1</sup>, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R<sup>2</sup> mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 10 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 20 und 60 steht. Insbesondere bevorzugt sind Tenside der vorstehenden Formel, in denen R<sup>1</sup> für C<sub>7</sub> bis C<sub>13</sub>, x für eine ganze natürliche Zahl von 16 bis 28 und R<sup>2</sup> für C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub> steht.

**[0052]** Weiterhin bevorzugt sind Tenside der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

**[0053]** Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C<sub>2-26</sub> Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>15-40</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C<sub>8-10</sub> Fettalkohol-(PO)<sub>1</sub>-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>y</sub>CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vorzugsweise jedoch für -CH<sub>3</sub> steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R<sup>3</sup> = -CH<sub>3</sub> und Werten für x

von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

**[0054]** Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel  $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel  $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$  unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H, - $CH_3$  oder - $CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

**[0055]** Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

**[0056]** Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu  $R^1O[CH_2CH(R^3O)]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$  vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

**[0057]** Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeinen Formel  $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$  erwiesen, in der

- $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht;
- $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe  $CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH_2CH_2$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ , vorzugsweise für  $CH_2CH_2$  steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 15 bis 50 steht.

**[0058]** Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C<sub>4-22</sub> Fettalkohol-(EO)<sub>10-80</sub>-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C<sub>8-12</sub> Fettalkohol-(EO)<sub>22</sub>-2-hydroxydecylether und die C<sub>4-22</sub> Fettalkohol-(EO)<sub>40-80</sub>-2-hydroxyalkylether.

**[0059]** In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R<sup>2</sup> aber Wasserstoff ist und R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

**[0060]** Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade der nichtionischen Tenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade beziehungsweise Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

**[0061]** Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter einer der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

**[0062]** Neben dem schmelzbaren Trägerstoff und der pulverförmigen oder granulierten Aktivsubstanz kann der Formkörper erfindungsgemäß weiterhin einen oder mehrere flüssige Trägerstoffe aufweisen. Diese sind in einem Anteil von 0 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, enthalten. Hierbei handelt es sich insbesondere um flüssige Tenside und besonders bevorzugt bei Raumtemperatur (20 °C) flüssige nichtionische Tenside, Duftstoffe oder Parfümöle.

**[0063]** Die Anwesenheit flüssiger Trägerstoffe oder auch hygroskopischer Bestandteile als Aktivsubstanz ist erfindungsgemäß nicht problematisch. Bei der Herstellung kompakterer Tabletten kann ein zu hoher Anteil flüssiger oder hygroskopischer Bestandteile dazu führen, dass die Tabletten nicht stabil gepresst werden können. Dieser Nachteil wird durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Formkörper vermieden.

**[0064]** In einer weiteren Ausführungsform wird die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches einen erfindungsgemäßen Formkörper umfasst. Der Formkörper kann dabei als solches bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel darstellen. Er kann jedoch auch 0 bis 6 insbesondere von 1 bis 3 Kavitäten aufweisen. Die wenigstens eine Kavität kann dann eine oder mehrere pulvelförmige oder granulierte Rezepturbestandteile aufweisen. Dies ermöglicht nicht nur die Trennung von temperaturempfindlichen Bestandteilen, die gerade nicht im Formkörper enthalten sind, von temperaturunempfindlichen Bestandteilen des Formkörpers. Weist der Formkörper mehr als eine Kavität auf, so können auch hier Bestandteile, die gegebenfalls bei Lagerung miteinander interagieren, voneinander getrennt werden. Der/die Rezepturbestandteil(e) ist erfindungsgemäß bevorzugt ausgewählt aus Enzymen, Bleichaktivatoren, Bleichmitteln, pH-Stellmitteln, Gerüststoffen, Farbstoffen, Duftstoffen, Tensiden (anionische, kationische, amphotere, nichtionische), Polymere, Bleichkatalysatorn, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmittel, Konservierungsmittel und Parfümträger sowie Mischungen dieser.

**[0065]** Die Rezepturbestandteile und bevorzugte Ausführungsformen derselben werden im Weiteren erläutert, wobei bevorzugten Ausführungsformen auch für die pulvelförmigen oder granulierten Aktivsubstanzen des Formkörpers gelten, soweit sie darin enthalten sind. Mengenangaben sind, soweit nicht anders angegeben, in Gew.-% und beziehen sich auf das Wasch- oder Reinigungsmittel als Ganzes.

**[0066]** Bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr. Besonders bevorzugt ist es ein Geschirrspülmittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr. Je nach genauer Verwendung können die Rezepturbestandteile beliebig angepasst werden.

**[0067]** Als anionische Tenside eignen sich in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln alle anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Geeignete anionische Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe vor, aber auch Zink, Mangan(II), Magnesium, Calcium oder Mischungen hieraus können als Gegenionen dienen.

**[0068]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

**[0069]** An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside, wie Betaine oder quartäre Ammoniumverbindungen, eingesetzt werden. Es ist allerdings bevorzugt, dass keine kationischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden.

**[0070]** Geeignete Gerüststoffe (Builder) sind Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithen), Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe. Der Einsatz entsprechender Gerüststoffe, insbesondere wasserlöslicher Gerüststoffe kann von Vorteil sein. Zu den Gerüststoffen zählen insbesondere Carbonate, Citrate, Phosphonate, organische Gerüststoffe und Silikate. Der Gewichtsanteil der gesamten Gerüststoffe am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Mittel beträgt vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

**[0071]** Erfindungsgemäß geeignete organische Gerüststoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren wie beispielsweise Nitritoliessigsäure (NTA), Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet), Methylglycidiessigsäure (MGDA) und deren Derivate sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, GLDA, MGDA und Mischungen aus diesen.

**[0072]** Weiterhin geeignet als organische Gerüststoffe sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

**[0073]** Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und können somit, falls gewünscht, auch zur Einstellung eines niedrigeren pH-Wertes dienen. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

- [0074]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, enthalten als einen ihrer wesentlichen Gerüststoffe ein oder mehrere Salze der Citronensäure, also Citrate. Diese sind vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, besonders von 7 bis 28 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
- [0075]** Besonders bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels.
- [0076]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Gerüststoffe aus der Gruppe der Silikate, Phosphonate, Carbonate, Aminocarbonsäuren und Citrate enthalten, wobei der Gewichtsanteil dieser Gerüststoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.- % und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Die Kombination von zwei oder mehr Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Über die hier erwähnten Gerüststoffe hinaus können noch ein oder mehrere andere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.
- [0077]** Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind durch eine Gerüststoffkombination aus Citrat und Carbonat und/oder Hydrogencarbonat gekennzeichnet.
- [0078]** In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus Carbonat und Citrat eingesetzt, wobei die Menge an Carbonat vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-% und die Menge an Citrat vorzugsweise von 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Reinigungsmittels, beträgt, wobei die Gesamtmenge dieser beiden Gerüststoffe vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, beträgt. Darüber hinaus können noch ein oder mehrere weitere Gerüststoffe zusätzlich enthalten sein.
- [0079]** Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als weiteren Gerüststoff insbesondere Phosphonate enthalten. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1- Hydroxyethan-1,1-diphos-phonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylenediamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethyltriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.
- [0080]** Besonders bevorzugt ist der kombinierte Einsatz von Citrat, (Hydrogen-)Carbonat und Phosphonat. Diese können in den oben genannten Mengen eingesetzt werden. Insbesondere werden bei dieser Kombination Mengen von, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 10 bis 25 Gew.-% Citrat, 10 bis 30 Gew.-% Carbonat (oder Hydrogencarbonat), sowie 2,5 bis 7,5 Gew.-% Phosphonat eingesetzt.
- [0081]** Weitere besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben Citrat und (Hydrogen-) Carbonat sowie ggf. Phosphonat mindestens einen weiteren phosphorfreien Gerüststoff enthalten. Insbesondere ist dieser ausgewählt aus den Aminocarbonsäuren, wobei der weitere phosphorfreie Gerüststoff vorzugsweise ausgewählt ist aus Methylglycidiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediacetat (GLDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylenediamindisuccinat (EDDS), besonders bevorzugt aus MGDA oder GLDA. Eine besonders bevorzugte Kombination ist beispielsweise Citrat, (Hydrogen-) Carbonat und MGDA sowie ggf. Phosphonat.
- [0082]** Der Gew.-%-Anteil des weiteren phosphorfreien Gerüststoffs, insbesondere des MGDA und/oder GLDA, beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 7 bis 25 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von MGDA bzw. GLDA, insbesondere MGDA, als Granulat. Von Vorteil sind dabei solche MGDA-Granulate, die möglichst wenig Wasser enthalten und/oder eine im Vergleich zum nicht granulierten Pulver geringere Hygroskopizität (Wasseraufnahme bei 25 °C, Normaldruck) aufweisen. Die Kombination von mindestens drei, insbesondere mindestens vier Gerüststoffen aus der oben genannten Gruppe hat sich für die Reinigungs- und Klarspülleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, als vorteilhaft erwiesen. Daneben können noch weitere Gerüststoffe enthalten sein.
- [0083]** Als organische Gerüststoffe sind weiterhin polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 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.

[0084] Der Gehalt im erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, an (homo)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

[0085] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel, können als Gerüststoff weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel  $\text{NaM-Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  enthalten, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0086] In bestimmten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln, wird der Gehalt an Silikaten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, auf Mengen unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-% begrenzt.

[0087] In Ergänzung zu den vorgenannten Gerüststoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel weiterhin Alkalimetallhydroxide oder Alkalimetallcarbonate enthalten. Diese Alkaliträger werden in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels eingesetzt. Alternative erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind frei von Alkaliträgern und insbesondere von Alkalimetallhydroxiden.

[0088] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel kann ferner verschiedene Polymere enthalten. Erfindungsgemäß können in verschiedenen Ausführungsformen beispielsweise Homopolymeren von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel  $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$  eingesetzt, in der  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für -H, -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0089] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloroacrylsäure,  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrysäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure (Methylmaleinsäure), Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist das Homopolymer daher eine Polyacrylsäure.

[0090] In den Polymeren können die Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Carbonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Polymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0091] Die Molmasse der eingesetzten Homopolymeren kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Homopolymeren, insbesondere die Polyacrylsäuren, Molmassen M<sub>n</sub> von 1000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1500 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0092] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel als Rezepturbestandteile ferner mindestens ein Sulfopolymer. Die in diesem Zusammenhang verwendbaren Polymere sind insbesondere Copolymeren, die zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen können, wobei mindestens eine Monomereinheit eine Sulfonsäuregruppe trägt. Bevorzugte Copolymeren enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0093] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug die oben beschriebenen ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Acrylsäure.

[0094] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



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

**[0095]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-.

**[0096]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyl)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, 25 Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

**[0097]** Auch in den Copolymeren können die Säuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfon- und/oder Carbonsäuregruppe in einigen oder allen Säuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0098]** Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

**[0099]** In verschiedenen Ausführungsformen können die Copolymerne neben den oben beschriebenen Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren und Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren weitere Monomere enthalten, insbesondere ungesättigte Carbonsäureestergruppen-haltige Monomere. In solchen Terpolymeren sind die Carbonsäureestergruppen-haltigen Monomere beispielsweise solche der Formel R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)C=C(R<sup>3</sup>)COOR<sup>4</sup>, in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> wie oben definiert sind und R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0100]** Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäureester sind Alkylester von Monocarbonsäuren wie der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloroacrylsäure, α-Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α-Phenyl-Acrysäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt sind C<sub>1-8</sub> Alkylester von Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat. Ganz besonders bevorzugt ist Ethylacrylat.

**[0101]** Die Molmasse der eingesetzten Copolymerne kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerne Molmassen M<sub>n</sub> von 2000 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g/mol und insbesondere von 5000 bis 15.000 g/mol aufweisen.

**[0102]** Die oben beschriebenen Homopolymerne und Copolymerne können jeweils in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt werden. Absolute Mengen liegen typischerweise im Bereich von 0,1 bis 2 g/job, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0 g/job. Das Massenverhältnis der Polymere zueinander, d.h. Homopolymer zu Copolymer, beträgt dabei in verschiedenen Ausführungsformen 5:1 bis 1:5, vorzugsweise 2:1 bis 1:2.

**[0103]** Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel können alternativ oder zusätzlich weitere Polymere enthalten. Zur Gruppe geeigneter Polymere zählen insbesondere die reinigungsaktiven amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymere und/oder als Enthärter wirksame Polymere.

**[0104]** Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrysäure-Co-

polymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrysäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

**[0105]** Weitere einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

**[0106]** Einsetzbare kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren mit Acrysäure und Methacrylsäure und deren Estern und Amiden, der Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

**[0107]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die vorgenannten amphoteren, zwitterionischen oder kationischen Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogranulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

**[0108]** Als weiteren Rezepturbestandteil enthalten erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel vorzugsweise ein oder mehrere Enzym(e). Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäß Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von  $1 \times 10^{-6}$  Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

**[0109]** Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentinus*, 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.

**[0110]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die  $\alpha$ -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die  $\alpha$ -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

**[0111]** Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt alle der Austausche D96L, T213R und N233R.

**[0112]** Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanases (=Xylanases), Pullulanases und  $\beta$ -Glucanases.

**[0113]** Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chlоро-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-Peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidases, Polyphenoloxidases) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätz-

lich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren). Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie

5 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 Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

10 [0114] Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst 15 konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

15 [0115] Alternativ können die Enzyme ver kapselt werden, beispielsweise durch Sprüh trocknung oder Extrusion der Enz ymlösung 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 20 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.

25 [0116] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0117] Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% der jeweiligen Enzym-Zubereitungen enthalten.

[0118] Das Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel kann darüber hinaus einen oder mehrere Enzymstabilisator(en), enthalten. Beispiele geeigneter Enzymstabilisatoren umfassen borhaltige Verbindungen wie Borsäure oder Boronsäuren, sowie deren Salze und Ester, Polyole, wie beispielsweise Glycerin oder 1,2-Ethylenglycol, Zucker, Zuckeralkohole, Milchsäure oder Antioxidantien.

[0119] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform als weiteren Bestandteil mindestens ein Zinksalz als Glaskorrosionsinhibitor. Bei dem Zinksalz kann es sich hierbei um ein anorganisches oder organisches Zinksalz handeln.

[0120] Das erfindungsgemäß einzusetzende Zinksalz hat vorzugsweise in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Das anorganische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinkiodid, Zinknitrat und Zinksulfat. Das organische Zinksalz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen monomerer oder polymerer organischer Säuren, insbesondere aus der Gruppe Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkgluconat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, Zinkvalerat und Zink-p-toluolsulfonat. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Zinksalz Zinkacetat eingesetzt.

[0121] Zusätzlich oder alternativ zu den o.g. Zinksalzen können Polyethylenimine, wie sie beispielsweise unter dem Namen Lupasol® (BASF) erhältlich sind, vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, als Glaskorrosionsinhibitoren eingesetzt werden.

[0122] Das Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel kann des Weiteren als Rezepturbestandteil ein Bleichmittel enthalten, insbesondere ein Sauerstoffbleichmittel sowie gegebenenfalls einen Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator.

[0123] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbo-

nat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxsäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist Natriumpercarbonat.

**[0124]** Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die 0- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acyierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenthylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

**[0125]** Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder - carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe- Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder V eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßigen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekularen Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (Me-TACN), 1,4,7-Triaza-cyclonanon (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyc-lonanon (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonanon (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise  $[Mn^{III}]_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(TACN)_2(ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_2(\mu-OAc)_1(TACN)_2](BPh_4)_2$ ,  $[Mn^{IV}_4(\mu-O)_6(TACN)_4](ClO_4)_4$ ,  $[Mn^{III}_2(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_2$ ,  $[Mn^{III}Mn^{IV}(\mu-O)_1(\mu-OAc)_2(Me-TACN)_2](ClO_4)_3$ ,  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me-TACN)_2](PF_6)_2$  und  $[Mn^{IV}_2(\mu-O)_3(Me/Me-TACN)_2](PF_6)_2$  (mit OAc = OC(O)CH<sub>3</sub>).

**[0126]** Generell kann der pH-Wert des Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel mittels üblicher pH-Regulatoren eingestellt werden, wobei der pH-Wert abhängig von dem gewünschten Einsatzzweck gewählt wird. In verschiedenen Ausführungsformen liegt der pH-Wert in einem Bereich von 5,5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10,5, noch bevorzugter 7 bis 10,5, insbesondere größer 7, vor allem im Bereich 8,5 bis 10,5. Als pH-Stellmittel dienen Säuren und/oder Alkalien, vorzugsweise Alkalien. Geeignete Säuren sind insbesondere organische Säuren wie die Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist allerdings flüchtiges Alkali, beispielsweise in Form von Ammoniak und/oder Alkanolaminen, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können. Das Alkanolamin ist hierbei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen.

**[0127]** Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungs-mittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel auch ein oder mehrere Puffersubstanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffersubstanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und

**[0128]** Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat  $2H_2O$  und Trikaliumcitrat  $H_2O$ .

**[0129]** Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe ver-wendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Weiterhin können Konservierungsmittel in dem erfindungsgemäßigen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel enthalten sein. Geeignet sind beispielsweise Konservierungsmittel aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren und/oder deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol,

Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandyldi-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-di-hydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatradecandiciimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Besonders bevorzugte Konservierungsmittel sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid und Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone.

**[0130]** Erfindungsgemäß sind sowohl der erfindungsgemäße Formkörper als auch das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel phosphatfrei, d.h. die Mittel enthalten weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat(e).

**[0131]** In einer weiteren Ausführungsform wird die der vorliegenden Erfindung zugrunde gelegten Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass man den wenigstens einen schmelzbaren Trägerstoff schmilzt, die wenigstens eine Festak-In einer weiteren Ausführungsform wird die der vorliegenden Erfindung zugrundgelegten Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass man den wenigstens einen schmelzbaren Trägerstoff schmilzt, die wenigstens eine Festaktivsubstanz homogen darin verteilt, so dass man eine Dispersion erhält. Die so erhaltende Gussmasse wird anschließend blasenfrei ohne Aufwendung von Druck in eine geeignete Form gegossen. Nach dem Aushärten kann diese entnommen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ebschreibt somit ein einfaches eingleßen einer Gußmasse in eine beliebige Form. Es sind keine besonderen Bedingungen bei dem eigentlichen Gußvorgang erforderlich. Dieser kann bei Raumtemperatur erfolgen. Auch die Aushärtung erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur.

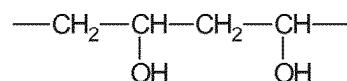
**[0132]** Weist der Formkörper eine Kavität auf, so weist das Verfahren den Schritt auf, dass die wenigstens eine Kavität mit wenigstens einem Rezepturbestandteil gefüllt wird. Sollten 2, 3 oder mehrere Kavitäten vorhanden sein, so können diese mit dem gleichen Rezepturbestandteil beziehungsweise dem gleichen Rezepturbestandteilen gefüllt sein. Bevorzugt sind die Rezepturbestandteile in einer Kavität jedoch unterschiedliche von den Rezepturbestandteilen der anderen Kavität. Dies ermöglicht beispielsweise die Trennung von Bleichmitteln und Enzymen oder anderen nicht miteinander kompatiblen Rezepturbestandteilen.

**[0133]** Nachdem die Kavität(en) gefüllt wurden, wird das so erhaltene Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel in Teil oder vollflächig mit einer wasserlöslichen Folie umhüllt. Diese wird dann in einem Schrumpfungsvorgang an die Form des Formkörpers angepasst, so dass es hierdurch zu einem Verschluss der Kavitäten einerseits und einer stabilen Umhüllung andererseits kommt. Bei der Verwendung durch den Endverbraucher besteht somit kein unmittelbarer Kontakt zwischen Haut und Formkörper beziehungsweise Wasch- oder Reinigungsmittel; lediglich die wasserlösliche Umhüllung muss angefasst werden. Diese löst sich im Waschvorgang jedoch auf, so dass die Reinigungsleistung hierdurch nicht nachteilig beeinflusst wird.

**[0134]** Der Begriff "wasserlöslich", wie er hierin verwendet wird, bedeutet "wasserlöslich" im eigentlichen Sinn, aber auch "wasserdisintegrierbar". Der Begriff "wasserlöslich" im eigentlichen Sinn bezieht sich auf die Eigenschaft einer Substanz oder eines Objektes, dass sie oder es eine Löslichkeit in destilliertem Wasser, gemessen bei 25 °C, von mindestens 0,1 g/l aufweist. In einigen Ausführungsformen weisen die Substanz und das Objekt eine Löslichkeit von mindestens 0,1 bis 500 g/l, gemessen bei 25 °C, auf. Der Begriff "wasserdisintegrierbar" bedeutet, dass die Substanz oder das Objekt bei Kontakt mit Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 60°C und insbesondere zwischen 20 und 45°C innerhalb von 15, vorzugsweise innerhalb von 10 Minuten in kleine Teile zerfällt.

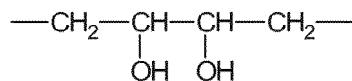
**[0135]** Die wasserlösliche Folie umfasst vorzugsweise ein wasserlösliches Polymer. Einige bevorzugte wasserlösliche Polymere, welche vorzugsweise als wasserlösliche Verpackung eingesetzt werden, sind Polyvinylalkohole, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyethylenoxide, Cellulosen und Gelatine, wobei Polyvinylalkohole und acetalisierte Polyvinylalkohole besonders bevorzugt eingesetzt werden.

**[0136]** "Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVA, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



50

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



55

enthalten.

**[0137]** Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im

Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 87-99 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen.

**[0138]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die wasserlösliche Verpackung wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad vorzugsweise 70 bis 100 Mol-%, insbesondere 80 bis

5 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und vor allem 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wasserlösliche Verpackung zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-%, beträgt.

10 **[0139]** Vorzugsweise werden als Materialien für die Verpackung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Verpackungsmaterial einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von  $5.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bis  $100.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , vorzugsweise von  $10.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bis  $90.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von  $12.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bis  $80.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und insbesondere von  $15.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bis  $70.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt.

15 **[0140]** 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.

20 **[0141]** Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd- bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus Polyvinylalkohol und Stärke. Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

25 **[0142]** Die wasserlösliche Folie ((enge) Umhüllung) umfasst besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, wie oben beschrieben, wobei als Ausgangsdicke vorzugsweise eine Dicke von  $10 \mu\text{m}$  bis  $100 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $12 \mu\text{m}$  bis  $60 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von  $15 \mu\text{m}$  bis  $50 \mu\text{m}$ , vor allem von  $20 \mu\text{m}$  bis  $40 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $22 \mu\text{m}$  bis  $35 \mu\text{m}$  verwendet wird.

30 **[0143]** Im Falle einer engen Umhüllung, ist jeweils eine Einmalportion des Wasch- oder Reinigungsmittels umhüllt. Für die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportion ist es wichtig, dass die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, dass die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebenen Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne dass die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung "verpuffen".

35 **[0144]** Erfindungsgemäße bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen sind dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen der Einmalportion und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche  $0,1$  bis  $1000 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,5$  bis  $500 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $1$  bis  $250 \mu\text{m}$  und insbesondere  $2,5$  bis  $100 \mu\text{m}$ , beträgt.

40 **[0145]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportion gelegt und verschweißt und dann auf diese aufgeschrumpft, so dass ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteleinmalportionen dadurch gekennzeichnet, dass die Umhüllung eine auf diese aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

45 **[0146]** Beispielsweise kann diese Umhüllung erfolgen, indem eine wasserlösliche Unterfolie auf eine Transportkette oder ein Form(en)werkzeug aufgelegt wird, dann eine oder mehrerer Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf die Unterfolie aufgelegt werden; anschließend eine wasserlösliche Oberfolie auf die Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) auf der Unterfolie aufgelegt und diese dann auf der Unterfolie unter Einschluss der Wasch- oder Reinigungsmittelportion(en) fixiert wird, Alternativ kann dieser Schritt auch durch eine einsträngige Folie erfolgen, die dann als Schlauch um die Einmalportionen gelegt wird. Anschließend erfolgt ein Versiegeln und optionales Schneiden der Folien. Anschließend kann dann das Aufschrumpfen der Folie durch die Verwendung von Heißluft oder Infrarot-Strahlung, optional mit Andrücken, erfolgen.

50 **[0147]** Solche wasserlöslichen Umhüllungen sind auch in den Patentanmeldungen WO 2004/031338 A sowie WO 2003/099985 A, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, bereits beschrieben.

[0148] Die hierin beschriebenen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, bevorzugt maschinelle Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 15 und 22 g auf. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

[0149] Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ein solches zur Reinigung von harten Oberflächen und insbesondere zur automatischen, maschinellen Reinigung von harten Oberflächen. Besonders bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel ein Mittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr, so dass die Verwendung des Formkörpers beziehungsweise des Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen insbesondere von Geschirr ist.

[0150] Die im Kontext mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, bevorzugt maschinellen Geschirrspülmitteln beschriebenen Ausführungsformen sind ohne weiteres auch auf die erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen übertragbar und umgekehrt. In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die vorliegende Erfindung in nicht limitierender Weise weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1:

[0151] Es wurden Formkörper mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| Trägerstoff (T) / Aktivsubstanz (A) | Rohstoff                                     | Menge [Gew.-%] |
|-------------------------------------|----------------------------------------------|----------------|
| T (schmelzbar)                      | PEG 4000                                     | 30-40          |
| T (flüssig)                         | Alkohol Polyglykolether                      | 10-15          |
| A                                   | Komplexbildner (MGDA)                        | 15-25          |
| A                                   | Sulfonsäuregruppenhaltiges Acrylat Copolymer | 8-12           |
| A                                   | Phosphonat                                   | 6-10           |
| A                                   | Na-Citrat                                    | 3-8            |
| A                                   | Soda                                         | 12-16          |
| A                                   | Farbstoff                                    | 0-0,5          |

[0152] Die Formkörper wiesen 2 Kavitäten auf. Die erste Kavität wurde mit einer Zusammensetzung, welche Enzyme, Tensid und Bleichmittel enthielt, gefüllt. Die zweite Kavität wurde mit einer Zusammensetzung, die einen Bleichaktivator enthielt, gefüllt.

[0153] Die erfindungsgemäß hergestellten maschinellen Geschirrspülmittel wurden mit handelsüblichen phosphatfreien Geschirrspülmitteln (Somat® 12) hinsichtlich der Eigenschaften von Filming und Spotting an Glas und Edelstahl untersucht. Die Versuche wurden sowohl in einer Geschirrspülmaschine von Miele (GSL) als auch in einer Maschine von Bosch (SMS68M62) durchgeführt.

[0154] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zeigten die gleiche Performance wie das handelsübliche Geschirrspülmittel.

Beispiel 2:

[0155] Es wurden unterschiedliche Formkörper mit einer Größe von 28mm × 50 mm × 12 mm mit den folgenden Rezepturen hergestellt (Angaben für die Rohstoffe in Gew.-%):

| Rohstoff                          | EM1 | EM2 | EM3 | EM4 | EM5 |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| PEG4000                           | 30  | 25  | 35  | 30  | 30  |
| Alkohol Polyglykolether (flüssig) | 12  | 12  | 12  | 12  | 12  |

(fortgesetzt)

| Rohstoff                                     | EM1   | EM2   | EM3   | EM4   | EM5   |
|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MGDA                                         | 20    | 20    | 20    | 20    | 15    |
| Sulfonsäuregruppenhaltiges Acrylat Copolymer | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
| Phosphonat                                   | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
| Na-Citrat                                    | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
| Soda                                         | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  | 14,8  |
| Farbstoff                                    | 0,2   | 0,2   | 0,2   | 0,2   | 0,2   |
| Bruchhärte [N]                               | 136,4 | 125,0 | 136,4 | 139,9 | 115,8 |

15 [0156] Die Bruchhärte der Formkörper wurde mit einem Kraftmessgerät Chatillon TCM 201-M (Fa. Wagner Instruments, Greenwich, USA), und einer Kraftmessdose PCE FG 200 (Fa. PCE Deutschland GmbH, Meschede, Deutschland) durchgeführt. Dabei wurde der zu untersuchende Formkörper auf eine Ablage (einen Runddorn mit einem Durchmesser von 8mm) gelegt und von oben mit einem Keil (Breite: 30mm) geschert, bis es zum Bruch des Formkörpers kam. Der Vorschub betrug 25mm/min.

20 [0157] Die Bruchhärte aller Formkörper lag im Bereich von 100 bis 140 N.

### Patentansprüche

- 25 1. Im Gussverfahren hergestellter Formkörper für ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend weniger als 0,1 Gew.-% Phosphat, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens einen bei einer Temperatur von 70 °C oder weniger schmelzbaren Trägerstoff, der bei Raumtemperatur, d.h. 20°C, fest ist, und wenigstens eine pulverförmige oder granulierte Aktivsubstanz aufweist, wobei die Aktivsubstanz ein Komplexbildner ausgewählt aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ihren Salzen ist, bei welchen es sich um Methylglycidessigsäure (MGDA) oder ihre Salze, Glutamindessigsäure (GLDA) oder ihre Salze oder Ethylendiamindiessigsäure oder ihre Salze (EDDS) handelt.
- 30 2. Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** er keine, eine, zwei, drei oder mehr Kavitäten, insbesondere eine, zwei oder drei Kavitäten, besonders bevorzugt eine oder zwei Kavitäten aufweist.
- 35 3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er den wenigstens einen Trägerstoff in einem Anteil von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, umfasst.
- 40 4. Formkörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Trägerstoff ausgewählt ist aus Xylitol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol (EHPD), nichtionischen Tensiden, Polymeren, insbesondere Polyalkylenglycol, sowie Mischungen aus diesen, bevorzugt aus Xylitol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol (EHPD), nichtionischen Tensiden, Polyalkylenglycol, insbesondere Polyethylenglycol, sowie Mischungen aus diesen.
- 45 5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** er die wenigstens eine Aktivsubstanz in einem Anteil von 50 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 60 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, umfasst.
- 50 6. Formkörper nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich eine Aktivsubstanz enthalten ist, die ausgewählt ist aus Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden, Stabilisatoren, Puffern, Gerüststoffen, Korrosionsinhibitoren, Alkaliträgern sowie Mischungen dieser.
- 55 7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiterhin umfassend flüssige Trägerstoffe, ausgewählt aus flüssigen nichtionischen Tenside, Duftstoffen oder Parfümölen, welche bei Raumtemperatur, d.h. 20°C, flüssig sind in einem Anteil von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend einen Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Wasch- oder Reinigungsmittel umfassend einen Formkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 7 mit wenigstens einer Kavität, wobei die wenigstens eine Kavität einen oder mehrere pulvörmige oder granulierte Rezepturbestandteile aufweist.
- 5      10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der/die Rezepturbestandteil(e) ausgewählt ist aus Enzymen, Bleichaktivatoren, Bleichmitteln, pH-Stellmitteln, Gerüststoffen, Farbstoffen, Duftstoffen, Tensiden, insbesondere anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Tenside, Polymere, Bleichkatalysatoren, Verdickern, Sequestrierungsmitteln, Elektrolyten, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Schauminhbitoren, Farbstoffen, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, Desintegrationshilfsmittel, Konservierungsmittel und Parfümträger sowie Mischungen dieser.
- 10     11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin eine wasserlösliche Umhüllung, insbesondere umfassend Polyvinylalkohol, aufweist.
- 15     12. Verfahren zu Herstellung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** man den wenigstens einen schmelzbaren Trägerstoff auf eine Temperatur erwärmt, bei welcher dieser schmilzt, die wenigstens eine Aktivsubstanz anschließend homogen darin verteilt und anschließend die so erhaltene Gussmasse ohne Aufwendung von Druck bei Raumtemperatur in eine geeignete Form gießt, beim Raumtemperatur eine Aushärtung der Gussmasse erfolgt und nach dem Erhärten den nun erhaltene Formkörper aus der Form entnimmt.
- 20     13. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zunächst einen Formkörper gemäß dem Verfahren nach Anspruch 12 herstellt, und die wenigstens eine Kavität, soweit vorhanden, mit wenigstens einem Rezepturbestandteil füllt.
- 25     14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Formkörper mit einer wasserlöslichen Folie umhüllt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserlösliche Folie Polyvinylalkohol umfasst.
- 30     16. Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, insbesondere zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen und bevorzugt zur maschinellen Reinigung von Geschirr

35     **Claims**

1. Shaped article produced by casting for a detergent or cleaning agent, **characterized in that** it comprises at least one carrier which is meltable at a temperature of 70°C or less and which is solid at room temperature (20°C), and at least one powdery or granulated active substance, the active substance being a complexing agent selected from the group consisting of aminocarboxylic acids and their salts.
2. Shaped article according to claim 1, **characterized in that** it has no, one, two, three or more cavities, in particular one, two or three cavities, particularly preferably one or two cavities.
- 45     3. Shaped article according to claim 1 or 2, **characterized in that** it comprises the at least one carrier material in a proportion of 10 wt.% to 40 wt.%, preferably from 20 wt.% to 30 wt.%, based on the total weight of the shaped article.
- 50     4. Shaped article according to claim 3, **characterized in that** the carrier is selected from xylitol, 2-ethyl-2-hydroxy-methyl-1,3-propanediol (EHPD), nonionic surfactants, polymers, in particular polyalkylene glycol, and mixtures thereof, preferably from xylitol, 2-ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (EHPD), nonionic surfactants, polyalkylene glycol, in particular polyethylene glycol, and mixtures thereof.
- 55     5. Shaped article according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** it comprises the at least one active substance in a proportion of from 50% by weight to 90% by weight, preferably from 60% by weight to 70% by weight, based on the total weight of the shaped article.
6. Shaped article according to claim 5, **characterized in that** the active substance is selected from complexing agents, surfactants, in particular non-ionic surfactants, stabilizers, buffers, builders, corrosion inhibitors, alkali carriers and

mixtures thereof.

7. Shaped article according to any one of claims 1 to 6, further comprising liquid carriers, selected from liquid nonionic surfactants, fragrances or perfume oils, which are liquid at room temperature (20 °C) in a proportion of from 2% by weight to 15% by weight, in particular from 2% by weight to 10% by weight, based on the total weight of the molded article.
8. Washing or cleaning composition comprising a shaped article according to any one of claims 1 to 7.
9. Washing or cleaning composition comprising a shaped article according to any one of claims 2 to 7 with at least one cavity, wherein the at least one cavity has one or more powdery or granulated formulation components.
10. Washing or cleaning composition according to claim 9, **characterized in that** the formulation ingredient(s) is/are selected from enzymes, bleach activators, bleaching agents, pH adjusters, builders, dyes, fragrances, surfactants (anionic, cationic, amphoteric, nonionic), polymers, bleaching catalysts, thickeners, sequestering agents, electrolytes, corrosion inhibitors, glass corrosion inhibitors, foam inhibitors, dyes, additives to improve drainage and drying behavior, disintegration aids, preservatives and perfume carriers as well as mixtures of these.
11. Washing or cleaning composition according to any one of claims 8 to 10, **characterized in that** it further comprises a water-soluble coating, in particular comprising polyvinyl alcohol.
12. Process for producing a shaped article according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the at least one fusible carrier material is heated to a temperature at which it melts, the at least one active substance is then homogeneously distributed therein and the casting mass thus obtained is then poured into a suitable mould at room temperature without the application of pressure, the casting mass is cured at room temperature and, after curing, the shaped article now obtained is removed from the mould.
13. Process for the production of a washing or cleaning agent according to one of claims 8 to 11, **characterized in that** a shaped article is first produced according to the process according to claim 12, and the at least one cavity, if present, is filled with at least one formulation component.
14. Process according to claim 13, **characterized in that** the shaped article is coated with a water-soluble film.
15. Process according to claim 14, **characterized in that** the water-soluble film comprises polyvinyl alcohol .
16. Use of a shaped article according to any one of claims 1 to 7 or of a washing or cleaning agent according to any one of claims 8 to 11 for cleaning hard surfaces, in particular tableware, in particular for machine cleaning of hard surfaces and preferably for machine cleaning of tableware.

40

## Revendications

1. Corps moulé fabriqué par un procédé de coulée pour un produit de lavage ou de nettoyage, **caractérisé en ce qu'il présente au moins un support fusible à une température de 70°C ou moins, qui est solide à la température ambiante (20°C), et au moins une substance active pulvérulente ou granulée , la substance active étant un agent complexant choisi dans le groupe des acides aminocarboxyliques et de leurs sels.**
2. Corps moulé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il présente aucune, une, deux, trois ou plus de cavités, en particulier une, deux ou trois cavités, de manière particulièrement préférée une ou deux cavités.**
3. Corps moulé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il comprend ledit au moins un matériau support dans une proportion de 10 % en poids à 40 % en poids, de préférence de 20 % en poids à 30 % en poids, par rapport au poids total du corps moulé.**
4. Corps moulé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le support est choisi parmi le xylitol, le 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (EHPD), des tensioactifs non ioniques, des polymères, en particulier le polyalkylèneglycol, ainsi que des mélanges de ceux-ci, de préférence parmi le xylitol, le 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (EHPD), des tensioactifs non ioniques, le polyalkylèneglycol, en particulier le polyéthylèneglycol, ainsi que

des mélanges de ceux-ci.

5. Corps moulé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il comprend** ladite au moins une substance active dans une proportion de 50 % en poids à 90 % en poids, de préférence de 60 % en poids à 70 % en poids, par rapport au poids total du corps moulé.
6. Corps moulé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la substance active est choisie parmi des agents complexants, des agents tensioactifs, en particulier des agents tensioactifs non ioniques, des stabilisateurs, des tampons, des adjuvants, des inhibiteurs de corrosion, des porteurs d'alcali ainsi que des mélanges de ceux-ci.
- 10 7. Corps moulé selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en outre des supports liquides, choisis parmi des tensioactifs non ioniques liquides, des parfums ou des huiles parfumées, qui sont liquides à température ambiante (20°C) dans une proportion de 2 % en poids à 15 % en poids, en particulier de 2 % en poids à 10 % en poids, par rapport au poids total du corps moulé.
- 15 8. Produit de lavage ou de nettoyage comprenant un corps moulé selon l'une des revendications 1 à 7.
9. Produit de lavage ou de nettoyage comprenant un corps moulé selon l'une des revendications 2 à 7 avec au moins une cavité, la au moins une cavité présentant un ou plusieurs ingrédients de formulation en poudre ou en granulés.
- 20 10. Produit de lavage ou de nettoyage selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le(s) composant(s) de la recette est (sont) choisi(s) parmi les enzymes, les activateurs de blanchiment, les agents de blanchiment, les agents de réglage du pH, les adjuvants, les colorants, les parfums, les tensioactifs (anioniques, cationiques, amphétères, non ioniques), les polymères, catalyseurs de blanchiment, épaisseurs, séquestrants, électrolytes, inhibiteurs de corrosion, inhibiteurs de corrosion du verre, inhibiteurs de mousse, colorants, additifs améliorant le comportement à l'écoulement et au séchage, auxiliaires de désintégration, conservateurs et supports de parfum, ainsi que leurs mélanges.
- 30 11. Produit de lavage ou de nettoyage selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce qu'il présente** en outre un enrobage hydro soluble, comprenant notamment de l'alcool polyvinyle.
12. Procédé de fabrication d'un corps moulé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on chauffe l'eau au moins un support fusible à une température à laquelle il fond, on y répartit ensuite de manière homogène l'eau au moins une substance active et on coule ensuite la masse de coulée ainsi obtenue dans un moule approprié à température ambiante sans appliquer de pression, on procède à un durcissement de la masse de coulée à température ambiante et on retire du moule le corps moulé ainsi obtenu après le durcissement.
- 35 13. Procédé de fabrication d'un produit de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** l'on fabrique d'abord un corps moulé selon le procédé de la revendication 12, et on remplit ladite au moins une cavité, si elle existe, avec au moins un ingrédient de formulation.
- 40 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'on enveloppe le corps moulé avec un film soluble dans l'eau.
- 45 15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le film soluble dans l'eau comprend de l'alcool polyvinyle.
16. Utilisation d'un corps moulé selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'un produit de lavage ou de nettoyage selon l'une des revendications 8 à 11 pour le nettoyage de surfaces dures, en particulier de vaisselle, notamment pour le nettoyage en machine de surfaces dures et de préférence pour le nettoyage en machine de vaisselle.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1923456 A1 [0005] [0012] [0013]
- WO 2005019401 A1 [0006]
- WO 2005019402 A1 [0006]
- WO 2004085596 A1 [0007]
- WO 2004085592 A1 [0034]
- WO 2004031338 A [0147]
- WO 2003099985 A [0147]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, 1997 [0034]