

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Juni 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/066695 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 17/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012808

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Dezember 2005 (01.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 062 327.9
20. Dezember 2004 (20.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARTHEL, Wolfgang** [DE/DE]; Schlieperstrasse 23a, 40764 Langenfeld (DE). **DÜFFELS, Arno** [DE/DE]; Taubenstr. 2, 40479 Düsseldorf (DE). **FILECCIA, Salvatore** [IT/DE]; Tulpenstrasse 20, 46049 Oberhausen (DE). **TIMMANN, Ulf, Arno** [DE/DE]; Takustrasse 30, 50825 Köln (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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



WO 2006/066695 A1

(54) Title: MULTIPHASE MOLDED DETERGENT ARTICLE

(54) Bezeichnung: MEHRPHASIGER WASCH-ODER REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER

(57) Abstract: Disclosed is a molded detergent article comprising at least two cavities in the form of continuous holes. The inventive molded detergent article is characterized in that at least two of said cavities are filled with active detergent compositions, the composition in one of the cavities being different from the composition in another cavity.

(57) Zusammenfassung: Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei dieser Kavitäten mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt sind und sich die Zusammensetzung in einer der Kavitäten von der Zusammensetzung in einer anderen Kavität unterscheidet.

Mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper.

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

Als Alternative zu den zuvor beschriebenen partikulären oder kompaktierten Wasch- oder Reinigungsmitteln werden in den letzten Jahren zunehmend feste oder flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel beschrieben, welche eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verpackung aufweisen. Diese Mittel zeichnen sich wie die Tabletten durch eine vereinfachte Dosierung aus, da sie zusammen mit der Umverpackung in die Waschmaschine oder die Geschirrspülmaschine dosiert werden können, andererseits ermöglichen sie aber gleichzeitig auch die Konfektionierung flüssiger oder pulverförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel, welche sich gegenüber den Kompaktaten durch eine bessere Auflösung und schnellere Wirksamkeit auszeichnen.

So offenbart beispielsweise die EP 1 314 654 A2 (Unilever) einen kuppelförmigen Pouch mit einer Aufnahmekammer, welche eine Flüssigkeit enthält.

Gegenstand der WO 01/83657 A2 (Procter&Gamble) sind hingegen Beutel, welche in einer Aufnahmekammer zwei teilchenförmigen Feststoffe enthalten, die jeweils in fixierten Regionen vorliegen und sich nicht miteinander vermischen.

Neben den Verpackungen, welche nur eine Aufnahmekammer aufweisen wurden im Stand der Technik auch Angebotsformen offenbart, die mehr als eine Aufnahmekammer, bzw. mehr als eine Konfektionsform umfassen.

Gegenstand der europäischen Anmeldung EP 1 256 623 A1 (Procter&Gamble) ist ein Kit aus mindestens zwei Beuteln mit unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Optik. Die Beutel liegen getrennt voneinander und nicht als kompaktes Einzelprodukt vor.

Ein Verfahren zur Herstellung von Mehrkammerbeuteln durch Verkleben zweier Einzelkammern beschreibt die internationale Anmeldung WO 02/85736 A1 (Reckitt Benckiser).

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, welches die gemeinsame Konfektionierung von festen und flüssigen oder fließfähigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen in voneinander getrennten Bereichen einer kompakten Dosiereinheit ermöglicht. Das Verfahrensendprodukt sollte sich durch eine ansprechende Optik auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, dass die vorgenannten Aufgaben durch ein Verfahren gelöst werden können, bei welchem ein wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper mit zwei Kavitäten bereitgestellt wird, wobei diese Kavitäten mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt werden.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei dieser Kavitäten mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt sind und sich die Zusammensetzung in einer der Kavitäten von der Zusammensetzung in einer anderen Kavität unterscheidet.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper. Derartige Formkörper sind beispielsweise durch Kompaktierungsverfahren wie die Tablettierung, durch Extrusion, wie die Strangextrusion, durch Spritzgieß- oder durch Gießverfahren erhältlich. Beson-

ders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Formkörper, welche durch Tablettierung oder durch Gießverfahren hergestellt werden. Die Formkörper enthalten bzw. bestehen aus wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen oder Substanzgemischen. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um einen kompaktierten, vorzugsweise tablettierten, oder extrudierten oder gegossenen Formkörper handelt, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Verpressung bei Pressdrücken von 0,01 bis 50 kNcm⁻², vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm⁻² und insbesondere von 1 bis 25 kNcm⁻² erfolgt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer bevorzugter Gießkörper erfolgt beispielsweise durch Vergießen einer wasch- oder reinigungsaktiven Zubereitung in ein Formwerkzeug und anschließendes Entformen des erstarrten gegossenen Körpers unter Ausbildung eines (Mulden)-Formkörpers. Als „Formwerkzeug“ dienen vorzugsweise Werkzeuge, welche Kavitäten aufweisen, die mit gießbaren Substanzen befüllt werden können. Derartige Werkzeuge können beispielsweise in Form einzelner Kavitäten aber auch in Form von Platten mit mehreren Kavitäten ausgebildet sein. Die Einzelkavitäten oder Kavitätenplatten sind in industriellen Verfahren vorzugsweise auf horizontal umlaufenden Förderbändern montiert, welche einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Transport der Kavitäten beispielsweise entlang einer Reihe unterschiedlicher Arbeitsstationen (z.B.: Gießen, Kühlen, Füllen, Versiegeln, Entformen etc.) ermöglichen.

Bei den Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern handelt es sich vorzugsweise um gegossene Formkörper, die erhalten werden indem wasch- oder reinigungsaktive Zubereitungen in vergossen werden, wobei die Zubereitungen in der Folge zu einem formstabilen Körper erstarren. „Erstarren“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedweden Aushärtungsmechanismus, der aus einer umformbaren, vorzugsweise fließfähigen Mischung bzw. eines solchen Stoffes oder einer solchen Masse einen bei Raumtemperatur festen Körper liefert, ohne dass Preß- oder Kompaktierkräfte notwendig sind. „Erstarren“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist daher beispielsweise die Aushärtung von Schmelzen von bei Raumtemperatur festen Substanzen durch Abkühlen. „Erstarrungsvorgänge“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind auch die Aushärtung umformbarer Massen durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch chemische Reaktion, Kristallisation usw. sowie die reaktive Härtung von fließfähigen Pulvergemischen zu stabilen Hohlkörpern.

Die Formkörper können eine oder mehrere Phasen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper weisen mindestens zwei Kavitäten auf. Die Form der Kavität kann frei gewählt werden, wobei Tabletten bevorzugt sind, in denen mindestens eine Kavität abgerundete Ecken und Kanten aufweist. Der Querschnitt der Kavitäten kann eckig oder rund sein. Querschnitte mit einer, zwei, drei, vier, fünf, sechs oder mehr Ecken sind realisierbar, jedoch sind solche Formkörper im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt, die einen Durchbruch ohne Ecken, vorzugsweise einen Durchbruch mit einem runden oder ovalen Querschnitt aufweisen. Als „Querschnitt“ wird dabei eine Fläche bezeichnet, welche senkrecht zu einer geraden Verbindungslinie zwischen den Mittelpunkten der beiden gegenüberliegenden Öffnungsflächen der Kavität steht. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavitäten jeweils zwei Öffnungen aufweisen, welche sich auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden solche Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen das Volumen der jeder einzelnen Kavität zwischen 0,1 und 20 ml, bevorzugt zwischen 0,2 und 15 ml, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 ml und insbesondere zwischen 2 und 7 ml beträgt.

In erfindungsgemäß bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern ist mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten versiegelt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten versiegelt ist, sind bevorzugt.

Die Versiegelung lässt sich prinzipiell durch eine Vielzahl unterschiedlicher Vorgehensweisen realisieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten mit einem Siegelement aus der Gruppe der Folien, vorzugsweise wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folien, der befüllten wasserlöslichen Behälter oder der Formkörper versiegelt. Mit besonderem Vorzug werden als Siegelement wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folien eingesetzt. Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folienmaterial kann auch die Öffnungen der Kavitäten aufgebracht werden, beispielsweise indem es haftend mit der Oberfläche des Formkörpers verbunden wird, oder alternativ in die Kavitäten der Formkörper tiefgezogen werden, wobei es eine Aufnahmekammer ausbildet, die in der Folge mit einer wasch- oder reinigungsaktiven Substanz befüllt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie versiegelt. Bevorzugt sind insbesondere erfindungsgemäße Formkörper in Form eines Polyeders, vorzugsweise eines Quaders, die zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher aufweisen, welche die gleichen einander gegenüberliegenden Seiten (Flächen) des Formkörpers miteinander verbinden dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen der Kavitäten auf mindestens einer dieser Seiten, vorzugsweise auf beiden Seiten, mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie versiegelt sind. Mit besonderem Vorzug werden zur Versiegelung der Öffnungen der Kavitäten auf den gegenüberliegenden Seiten des Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers zwei voneinander getrennte Siegelemente, vorzugsweise zwei separate, voneinander getrennte wasserlösliche Folien eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten versiegelt, indem der Formkörper anteilsweise in der Art von einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Aufnahmekammer, vorzugsweise einer tiefgezogenen oder spritzgegossenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Aufnahmekammer, umgeben ist, das mindestens eine der Öffnungen einer Kavität durch diese Aufnahmekammer verschlossen wird. Beispielhaft

für die vorgenannten Aufnahmekammer sind tiefgezogene Behälter aus wasserlöslicher Folie. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher weiterhin ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, welche vorzugsweise jeweils zwei Öffnungen aufweisen, die sich insbesondere bevorzugt jeweils auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper derart von einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter, vorzugsweise in Form eines tiefgezogenen oder spritzgegossenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälters, umgeben ist, das mindestens eine der Öffnungen jeder der Kavitäten durch den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Behälter verschlossen wird und die Kavitäten mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt sind und sich die Zusammensetzung in einer dieser Kavitäten von der Zusammensetzungen in einer weiteren Kavität unterscheidet.

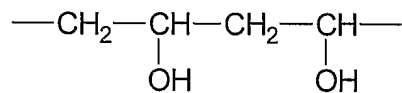
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten versiegelt, indem in diese Kavität eine Folie, vorzugsweise eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie tiefgezogen wird. Das tiefgezogene Folienmaterial bildet innerhalb der Kavität eine befüllbare wasserlösliche oder wasserdispergierbare Aufnahmekammer. Diese Aufnahmekammer kann mittels eines Siegelements verschlossen werden. Als bevorzugte Siegelemente werden wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folien, befüllte wasserlösliche Behälter oder Formkörper eingesetzt.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper umfassen eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie, welche unter Ausbildung einer Aufnahmekammer in die Kavität(n) des Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers tiefgezogen wurde. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher weiterhin ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, welche vorzugsweise jeweils zwei Öffnungen aufweisen, die sich insbesondere bevorzugt jeweils auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine oder mehrere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie(n) umfasst, die in mindestens zwei dieser Kavitäten, besonders bevorzugt in alle Kavitäten tiefgezogen ist/sind, wobei die tiefgezogenen wasserlösliche(n) oder wasserdispergierbare(n) Folie(n) in den Kavitäten jeweils eine Aufnahmekammer bilden, welche mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt sind und sich mindestens eine dieser Zusammensetzungen von mindestens einer weiteren Zusammensetzung unterscheidet. Durch das Tiefziehverfahren wird das Folienmaterial eng an die Innenwände der Kavität angelegt. Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäß bevorzugten Formkörper zeichnen sich daher durch eine optimierte Raumausnutzung aus.

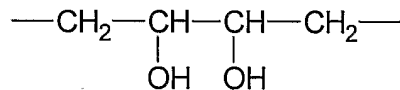
Wie zuvor beschrieben können die erfindungsgemäßen Formkörper mittels (tiefgezogener) wasserlöslicher Folien oder befüllter wasserlöslicher Behälter versiegelt werden. In einer bevorzugten

Ausführungsform umfasst das Folienmaterial dabei ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, eingesetzt.

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



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



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß das eingesetzte Folienmaterial wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte erste Folienmaterial 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 umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Folienmaterial Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, dass das Folienmaterial einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

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

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

Weitere als Folienmaterial besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

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

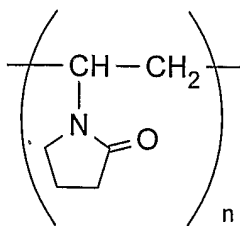
Weitere als Folienmaterial geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL[®] 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX[®] 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol[®] NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20,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

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

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

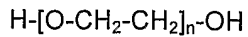
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON[®]" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen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

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



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

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



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

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz.

Bevorzugt sind weiterhin Folienmaterialien, welche ein Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus umfassen.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose auf-

gebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Weitere bevorzugte Folienmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfassen, welche einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.

Das eingesetzte Folienmaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

Erfindungsgemäß hergestellte Mittel, zu deren Herstellung transparentes Folienmaterial eingesetzt wurde, können ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, welche die von dem Folienmaterial wenigstens anteilsweise umschlossenen Inhaltsstoffe vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden die Kavitäten nicht durch ein tiefgezogenes Folienmaterial verschlossen, sondern es wird zur Versiegelung ein separates Siegelelement eingesetzt, wobei es sich bei dem Siegelelement vorzugsweise um eine Folie, einen separaten befüllten wasserlöslichen Behälter oder einen zweiten Formkörper handelt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siegel-

element um eine Folie, einen befüllten wasserlöslichen Behälter oder einen zweiten Formkörper handelt.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird als Siegelement eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie, vorzugsweise ein Folienmaterial, umfassend ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, eingesetzt. Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten wasserlöslichen Polymere bzw. Polymerfolien entsprechen den weiter oben beschriebenen Polymer(folien). Zur Vermeidung von Wiederholungen wird an dieser Stelle auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Bevorzugte Mittel weisen als Siegelement ein Folienmaterial mit einer Dicke zwischen 5 und 2000µm, vorzugsweise zwischen 10 und 1000µm, besonders bevorzugt zwischen 15 und 500 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 200 µm und insbesondere zwischen 25 und 100 µm auf.

Bei den eingesetzten Folien kann sich um ein- oder mehrschichtige Folien (Laminatfolien) handeln. Unabhängig von ihrem chemischen oder physikalischen Aufbau beträgt der Wassergehalt der Folienmaterialien vorzugsweise unterhalb 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unterhalb 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb 4 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind mit den vorzugsweise eingesetzten Siegelementen, beispielsweise mit der in die Kavität(en) tiefgezogenen Folie oder der auf die Kavitätsöffnungen aufgetragenen wasserlöslichen Folien oder wasserlöslichen Behälter, vorzugsweise haftend verbunden. Mit besonderem Vorzug erfolgt die haftende Verbindung in räumlicher Nähe zur Öffnung der Kavität. Besonders bevorzugt ist die haftenden Verbindungen entlang einer umlaufenden, das heißt in sich geschlossenen, Siegelnaht. Diese Siegelnaht ist durch eine Reihe unterschiedlicher Verfahrensweisen realisierbar. Bevorzugt sind jedoch solche Verfahren, bei denen die haftende Verbindung durch die Einwirkung von Klebemitteln und/oder Lösungsmitteln und/oder Druck- oder Quetschkräften erfolgt. Auch im Falle der Heißsiegelung ist eine umlaufende Siegelnaht, das heißt, eine in sich geschlossene Siegelnaht besonders bevorzugt. Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch-oder Reinigungsmittelformkörper weisen eine Heißsiegelnaht auf, die den Formkörper mit dem Siegelement verbindet. Zur Heißsiegelung von Formkörper und Folienmaterial stehen dem Fachmann eine Reihe unterschiedlicher Werkzeuge und Verfahren zur Verfügung.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Heißsiegelung durch Einwirkung von beheizten Siegelwerkzeugen.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Heißversiegelung durch Einwirkung eines Laserstrahls.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Heißversiegelung durch Einwirkung von Heißluft.

Mit besonderem Vorzug sind bei den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern der Formkörper und das/die Siegelement(e) durch eine Heißsiegelnaht miteinander verbunden. Alternativ zur Heißversiegelung oder in Kombination mit der Heißversiegelung kann das/die Siegelement(e) mit dem Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper auch durch Ultraschallsiegelung und/oder Hochfrequenzsiegelung und/oder Klebung haftend verbunden sein.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper und Siegelement durch Klebung haftend miteinander verbunden. Als Klebstoffe lassen sich Stoffe einsetzen die den Formkörperflächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit verleihen, damit das aufgebrachte Siegelement dauerhaft an der Oberfläche des Formkörpers haftet. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt. Weiterhin als Klebstoffe oder Haftvermittler bevorzugt sind Lösungsmittel oder Lösungen, insbesondere Wasser oder wässrige Lösungen, besonders bevorzugt Lösungen von Polyvinylalkoholen (siehe oben) sowie Dispersionen von Polyacrylaten. Die pro Formkörper aufgetragene Klebstoffmenge kann in Abhängigkeit von der Größe des Formkörpers, seiner Zusammensetzung und seiner Oberflächenrauigkeit variieren und beträgt in bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren 0,05 bis 0,3 Gramm pro Tablette.

Zur Erhöhung ihrer Optik und Bruchfestigkeit sowie zur Erhöhung der Siegelnahtfestigkeit weisen die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper vorzugsweise eine Beschichtung auf. Die Formkörperoberfläche wird vorzugsweise mit einer Oberflächenbedeckung zwischen 0,2 und 50 mg/cm² beschichtet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Formkörper zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächenbedeckung des Formkörpers zwischen 0,4 und 40 mg/cm², vorzugsweise zwischen 0,8 und 30 mg/cm² und insbesondere zwischen 1 und 20 mg/cm² beträgt. Der Gewichtsanteil der Beschichtung am Gesamtgewicht des beschichteten Formkörpers beträgt vorzugsweise weniger als 2

Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,7 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,4 Gew.-%.

Die Formkörper weisen vorzugsweise eine Sprühbeschichtung oder eine Tauchbeschichtung auf. Zum Besprühen der Formkörper eignen sich alle dem Fachmann zu diesem Zweck bekannten Vorrichtungen. Das Besprühen erfolgt vorzugsweise mittels Einstoff- bzw. Hochdrucksprühdüsen, Zweistoffsprühdüsen oder Dreistoffsprühdüsen. Zum Versprühen mit Einstoffsprühdüsen ist die Anwendung eines hohen Massedruckes (5-15 MPa) erforderlich, während das Versprühen in Zweistoffsprühdüsen mit Hilfe eines Pressluftstromes (bei 0,15-0,3 MPa) erfolgt. Die Versprühung mit Zweistoffsprühdüsen ist besonders im Hinblick auf eventuelle Verstopfungen der Düse günstiger, aber durch den hohen Pressluftverbrauch aufwendiger. Einsetzbar sind weiterhin auch Dreistoffsprühdüsen, welche neben dem Pressluftstrom zur Zerstäubung ein weiteres Luftführungssystem, das Verstopfungen und Tropfenbildung an der Düse verhindern soll. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Einsatz von Zweistoffsprühdüsen, vorzugsweise Zweistoffsprühdüsen mit einer Flüssigkeitsbohrung zwischen 1 und 6 mm, insbesondere zwischen 3 und 5 mm besonders bevorzugt.

Als Beschichtungsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche organische Polymere eingesetzt. In einer bevorzugten Verfahrensvariante umfasst das Beschichtungsmaterial ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen. Nähere Ausführungen zu diesen Substanzen finden sich weiter oben in der Beschreibung.

Bevorzugt sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Beschichtungsmaterialien, welche ein Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus umfassen.

Bevorzugte Formkörper weisen eine Mehrfachbeschichtung auf. Eine „mehrfache“ oder „wiederholte“ Beschichtung des Formkörpers kann dabei derart erfolgen, dass der Formkörper zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten wenigstens oberflächlich getrocknet wird. Die Beschichtungsschritte werden folglich durch einen Trocknungsschritt mindestens jedoch durch eine Wartezeit, welche vorzugsweise mindestens eine Minute, bevorzugt mindestens zwei Minuten und insbesondere mindestens drei Minuten übersteigt, unterbrochen. Trocknungsschritte, die bei drastischeren Bedingungen durchgeführt werden, das heißt bei erhöhter Temperatur und/oder stärkerem Vakuum, können bevorzugt auf mindestens 10 Sekunden, besonders bevorzugt mindestens 30 Sekunden, vorzugsweise mindestens 40 Sekunden und insbesondere auf mindestens 50 Sekunden verringert werden.

Die Oberflächenbedeckung der Formkörper mit einer Mehrfachbeschichtung beträgt vorzugsweise zwischen 0,2 und 100 mg/cm², vorzugsweise zwischen 1 und 80 mg/cm², besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 mg/cm² und insbesondere zwischen 20 und 60 mg/cm².

Die Kavitäten der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind mit wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffen befüllt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel ist der Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Kavitäten mit einer fließfähigen, vorzugsweise einer flüssigen wasch- oder reinigungsaktiven Substanz, besonders bevorzugt mit einer oder mehreren Aktivsubstanz(en) aus der Gruppe der nichtionischen Tenside und/oder der Polymere und/oder der organischen Lösungsmittel, befüllt ist.

Die fließfähigen wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen können fest oder flüssig sein. Vorzugsweise werden als fließfähige Substanzen Flüssigkeit(en) und/oder Gel(e) und/oder Pulver und/oder Granulat(e) und/oder Extrudat(e) und/oder Kompaktat(e) eingesetzt.

Als Flüssigkeit werden Stoffe oder Stoffgemische in ihrem flüssigen Aggregatzustand bezeichnet. Die Bezeichnung „Flüssigkeit“ umfasst demnach neben flüssigen Reinsubstanzen weiterhin auch Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Schmelzen. Bevorzugt werden solche Substanzen oder Substanzgemische eingesetzt, die bei 20°C in flüssigem Aggregatzustand vorliegen. Als bevorzugten Bestandteil enthalten die Flüssigkeiten mindestens eine Substanz aus der Gruppe der nichtionischen Tenside und/oder der Polymere und/oder der organischen Lösungsmittel.

Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Kavitäten mit einer flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, und mindestens eine weitere Kavität mit einer festen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung befüllt ist, sind erfindungsgemäße besonders bevorzugt.

Die Anzahl dieser Phasen erfindungsgemäßer Dosiereinheiten kann erhöht werden, indem die Anzahl der Phasen des Formkörpers und/oder die Anzahl der Kavitäten und/oder die Anzahl der in die Kavität eingefüllten Phasen erhöht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist daher der Formkörper zwei, drei, vier oder mehr Phasen auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das in eine Kavität gefüllte wasch- oder reinigungsaktive Material zwei, drei, vier oder mehr Phasen auf. Beispielsweise können in die aus dem tiefgezogenen Folienmaterial gebildeten eine Aufnahmekammer mehrere unterschiedliche wasch- oder reinigungsaktive Substanzen oder Substanzgemische eingefüllt

werden. Ein Beispiel für eine solche bevorzugte Ausführungsform ist eine erfindungsgemäße Dosiereinheit, bei welcher die aus dem tiefgezogenen Folienmaterial gebildete Aufnahmekammer mit einer zwei- oder mehrphasigen flüssigen Phase befüllt ist. Alternativ kann eine mehrphasige Befüllung dieser Aufnahmekammer beispielsweise auch dadurch realisiert werden, dass zwei oder mehr oder oben genannten fließfähigen, festen wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen schichtartig in die Aufnahmekammer gefüllt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Formkörper drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht oder mehr Kavitäten auf.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über eine Reihe bevorzugter erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit zwei Kavitäten und unterschiedlicher Befüllung der Kavitäten. Die Mengenangaben sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers bzw. auf das Gesamtgewicht der in der Kavität 1 oder Kavität 2 enthaltenen Substanzen oder Substanzgemische.

Formkörper	Siegelement	Kavität 1	Kavität 2
einphasig	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit	Pulver, Granulat oder Extrudat
zweiphasig	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit	Pulver, Granulat oder Extrudat
einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleichmittel
einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmittel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor

einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
einphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
zweiphasig mit 5-80 Gew.-% Gerüststoff	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel

einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor

zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Tensid	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel

zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
zweiphasig mit 0,1-8 Gew.-% Enzym	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel
einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym

einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
einphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere
zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Bleich- mittel
zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 95 Gew.-% Bleichmit- tel und 0,1 bis 10 Gew.-% Bleichaktivator
zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 1 bis 100 Gew.-% Enzym
zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Glaskorrosionsinhibitor

zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% Silber- korrosionsinhibitor
zweiphasig mit 0,1-15 Gew.-% Desintegrations- hilfsmittel	wasserlösliche Folie	Flüssigkeit mit 10 bis 90 Gew.-% Niotensid und vor- zugsweise 10 bis 50 Gew.-% organischem Lösungsmittel	Pulver, Granulat oder Extrudat mit 0,1 bis 100 Gew.-% katio- nische oder amphotere Poly- mere

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch- oder Reinigungsmittels, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher;
- b) Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- c) Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung.

Die Kavitäten des Formkörper werden vorzugsweise versiegelt. Bezüglich der Natur der einzusetzenden Siegelemente wie der Natur der Formkörper oder der zur Befüllung eingesetzten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung wird zur Vermeidung von Wiederholungen auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten vor dem Befüllen versiegelt wird. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Formkörper wenigstens anteilsweise in eine tiefgezogene wasserlösliche Folie verpackt. Die tiefgezogene wasserlösliche Folie kann vor oder nach dem Befüllen der Kavitäten aufgebracht werden. Bevorzugt werden daher beispielsweise weiterhin Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch- oder Reinigungsmittels, umfassend die Schritte

- a) Tiefziehen einer wasserlöslichen oder wasserlöslichen Folie unter Ausbildung einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Aufnahmekammer und Einsetzen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher in diese Aufnahmekammer;

- b) Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- c) Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- d) Optionales Aufbringen eines Siegelements.

Besonders bevorzugte Verfahrensvarianten sind dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher aufweist, wobei jede dieser Kavitäten zwei Öffnungen besitzt, welche sich auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden. Insbesondere bevorzugt werden solche Verfahrensvarianten unter Einsatz tiefgezogener wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Aufnahmekammern, bei denen zwei der vier Öffnungen des zuvor beschriebenen Formkörpers durch das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folienmaterial eines tiefgezogenen Aufnahmebehälters verschlossen werden, während die beiden verbleibenden Öffnungen durch ein Siegelement, vorzugsweise eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie, verschlossen werden.

Bevorzugt werden daher beispielsweise auch Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch- oder Reinigungsmittels, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher;
- b) Tiefziehen einer wasserlöslichen oder wasserlöslichen Folie in mindestens eine der Kavitäten unter Ausbildung einer von einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie umgebenen Aufnahmekammer in der Kavität;
- c) Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- d) Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- e) Optionales Aufbringen eines Siegelements auf die verbleibenden Öffnungen der Kavitäten.

In einer alternativen Ausführungsform zu dem zuvor beschriebenen Verfahren wird die wasserlösliche Folie nicht zu einer Aufnahmekammer tiefgezogen, in welche der Formkörper eingesetzt wird, wodurch der Formkörper wenigstens anteilsweise von dieser tiefgezogenen Aufnahmekammer umgeben wird, sondern es wird die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Folie vielmehr in die Kavitäten des Formkörpers tiefgezogen, wodurch die Innenwände der Kavitäten mit der Folie ausgekleidet werden und auf diese Weise ein unmittelbarer Kontakt zwischen den Inhaltsstoffen des Formkörpers und den Inhaltsstoffen der Kavitätsfüllungen vermieden wird.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren umfassen daher die Schritte

- a) Tiefziehen einer wasserlöslichen oder wasserlöslichen Folie unter Ausbildung einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Aufnahmekammer und Einsetzen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, wobei jeder der Kavitäten zwei Öffnungen aufweist, welche sich jeweils auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden, derart in diese Aufnahmekammer, dass jeweils eine der Öffnungen jeder Kavität durch das Folienmaterial der tiefgezogenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Aufnahmekammer verschlossen wird;
- b) Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- c) Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- d) Optionales Aufbringen eines Siegelements auf die verbleibenden Öffnungen der Kavitäten.

Bei dem Siegelmaterial, welches die Öffnungen der Kavitäten verschließt muß es sich selbstverständlich nicht notwendigerweise um eine tiefgezogenen Aufnahmekammer handeln. Alternativ können die Öffnungen der Kavitäten auch durch einfache Siegelemente der zuvor beschriebenen Art verschlossen werden.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch- oder Reinigungsmittels, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, wobei jeder der Kavitäten zwei Öffnungen aufweist, welche sich jeweils auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden;
- b) Versiegeln einer der Öffnungen jeder der Kavitäten mittels eines Siegelements, vorzugsweise eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Siegelements, besonders bevorzugt mittels einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Folie;
- c) Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- d) Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;
- e) Optionales Aufbringen eines Siegelements auf die verbleibenden Öffnungen der Kavitäten.

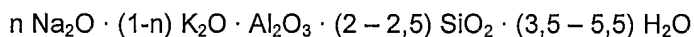
Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Mittel bzw. die nach dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mittel enthalten wasch- und reinigungsaktive Substanzen, vorzugsweise wasch- und reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoff-

fe, Tenside, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, Duftstoffe und Parfümträger. Diese und weitere bevorzugte Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

Gerüststoffe

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

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



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art „Abpuderung“ einer granularen Mischung, vorzugsweise einer zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

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

Mit besonderem Vorzug, insbesondere als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel, werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, Ken-

yait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit).

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

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

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe zehn bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

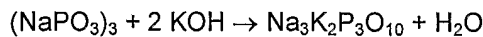
Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Dies gilt insbesondere für den Einsatz erfindungsgemäßer oder durch erfindungsgemäße Verfahren hergestellter Mittel als maschinelle Geschirrspülmittel, welcher im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt ist. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

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

Geeignete Phosphate sind beispielsweise das Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , in Form des Dihydrats (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) oder in Form des Monohydrats (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$), das Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , welches wasserfrei oder mit 2 Mol (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O) eingesetzt werden kann, insbesondere jedoch das Trinatriumphosphat (tertiäres Natriumphosphat) Na_3PO_4 , welches als Dodecahydrat, als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eingesetzt werden kann.

Ein weiteres bevorzugtes Phosphat ist das Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 . Weiterhin bevorzugt werden das Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, welches in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust) existiert, sowie das entsprechende Kaliumsalz Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, farbloses, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. Das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



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

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

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

Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen

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

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

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

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

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

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

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

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

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

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

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze.

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

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

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

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

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

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

Tenside

Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

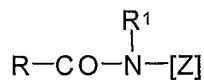
Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkyglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, 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.

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

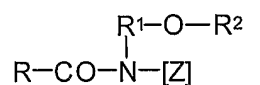
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

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

Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Tenside eingesetzt, welche ein oder mehrere Talgfettalkohole mit 20 bis 30 EO in Kombination mit einem Silikonentschäumer enthalten.

Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

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

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

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

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

Ein besonders bevorzugtes, bei Raumtemperatur festes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

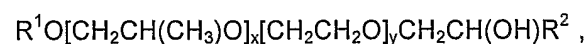
Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt.

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

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

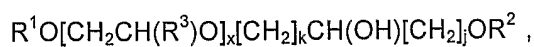
Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent[®] SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Tenside der Formel



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

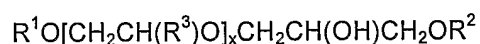
Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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

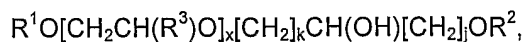
Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid-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

Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu



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

Fasst man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

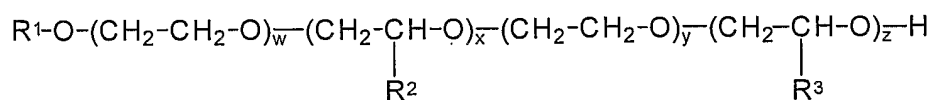


in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen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



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

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxid-einheiten 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 nichionisches Tenside der allgemeinen Formel



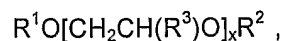
bevorzugt, in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$ und die Indizes w , x , y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

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

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

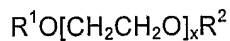
Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger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

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



in der R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, welche vorzugsweise zwischen 1 und 5 Hydroxygruppen aufweisen und vorzugsweise weiterhin mit einer Ethergruppe funktionalisiert sind, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest und x für Werte zwischen 1 und 40 steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung steht R^3 in der vorgenannten allgemeinen Formel für H. Aus der Gruppe der resultierenden endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



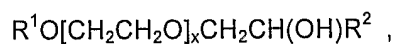
sind insbesondere solche Niotenside bevorzugt, bei denen R^1 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder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

Insbesondere werden solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside bevorzugt, die gemäß der Formel



neben einem Rest R^1 , welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, welcher einer monohydroxylierten Zwischengruppe $-CH_2CH(OH)-$ benachbart ist. x steht in dieser Formel für Werte zwischen 1 und 90.

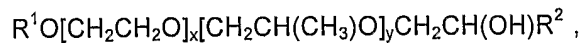
Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



welche neben einem Rest R^1 , der für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R^2 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, aufweisen, welcher einer monohydroxylierten Zwischengruppe $-CH_2CH(OH)-$ benachbart ist und bei denen x für Werte zwischen 40 und 80, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 60 steht.

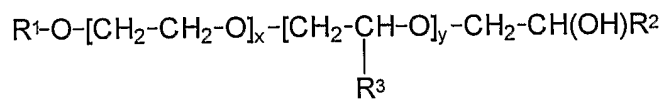
Die entsprechenden endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich beispielsweise durch Umsetzung eines endständigen Epoxids der Formel $R^2CH(O)CH_2$ mit einem ethoxylierten Alkohol der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_{x-1}CH_2CH_2OH$ erhalten.

Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

Tenside der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, sind erfindungsgemäß bevorzugt, wobei Niotenside mit Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

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

Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt wer-

den. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine 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.

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

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

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reini-

gungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

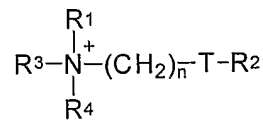
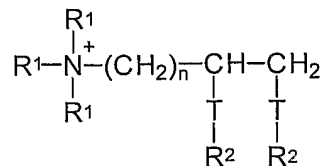
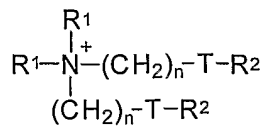
Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren,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

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

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

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

Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



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

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

Polymere

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

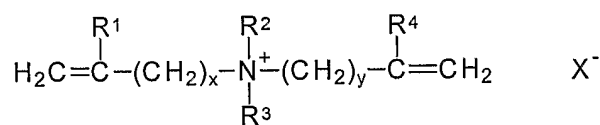
„Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von

Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

„Amphore Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ aufweist, in der jeder Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

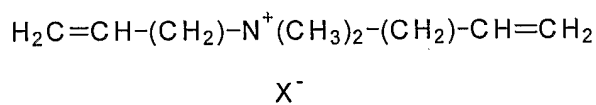
Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel



bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X^- repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

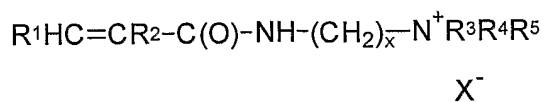
Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, und $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$.

Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 und R^4 für H stehen, R^2 und R^3 für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel



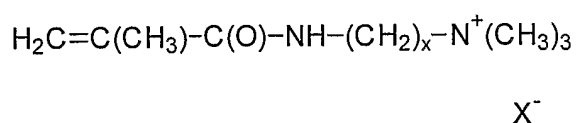
werden im Falle von X^- = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, und $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R^1 für H und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von X^- = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymeré sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-

Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Inbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

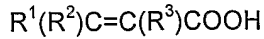
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, 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.

Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

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

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

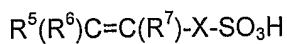
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel



bevorzugt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

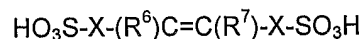
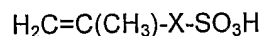
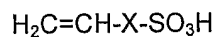
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende Formel beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



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

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

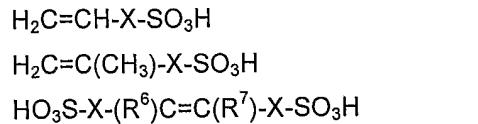
Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogene oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$ und Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$.

Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$
in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$
in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$
- iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

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

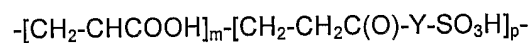


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 ,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

- iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

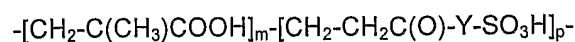
Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte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

So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel



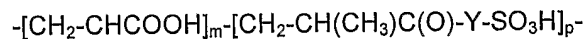
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei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

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel

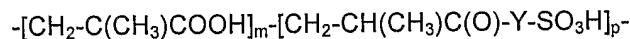


in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

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

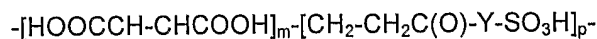


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei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



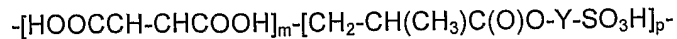
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei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

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



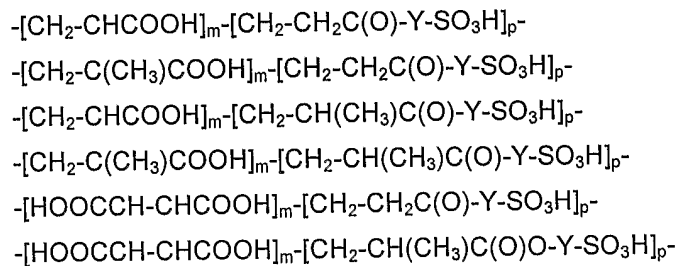
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäß solche Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formeln



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind.

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

Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

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

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

Bleichmittel

Die Bleichmittel sind eine mit besonderem Vorzug eingesetzte wasch- oder reinigungsaktive Substanz. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], *o*-Carboxybenzamidperoxycaprinsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

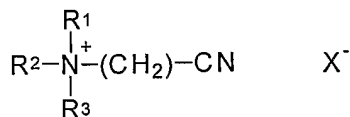
Erfindungsgemäß werden Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb 0,3 Gew.-%, bevorzugt oberhalb 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb 1,0 Gew.-% auf.

Bleichaktivatoren

Bleichaktivatoren werden in Wasch- oder Reinigungsmitteln beispielsweise eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

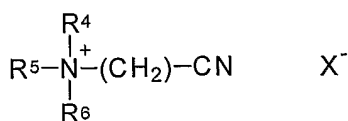
Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder

Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion ist.

Besonders bevorzugt ist ein kationisches Nitril der Formel



in der R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, wobei R⁴ zusätzlich auch -H sein kann und X ein Anion ist, wobei vorzugsweise R⁵ = R⁶ = -CH₃ und insbesondere R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ gilt und Verbindungen der Formeln (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, oder (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ besonders bevorzugt sind, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, in welcher X⁻ für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

Als Bleichaktivatoren können weiterhin Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte

Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Sofern neben den Nitrilquats weitere Bleichaktivatoren eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

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

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Enzyme

Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Prote-

inkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab.

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

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

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

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

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase[®], Lipolase[®]Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] und Lipex[®] vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], Bacillis sp. Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanum* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

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

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

Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

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

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

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

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

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

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn

auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

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

Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Auch endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylyate sind geeignet. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

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

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

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

Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und

Polyolen gesteigert und durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt.

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

Glaskorrosionsinhibitoren

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

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

Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ($Zn_2(OH)_2CO_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($Zn_3(PO_4)_2$) und Zinkpyrophosphat ($Zn_2(P_2O_7)$).

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

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

Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr

unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 60 µm bevorzugt.

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

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

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt von Reinigungsmitteln an Zinksalz vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere

re zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidierte Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

Korrosionsinhibitoren

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

Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoff-haltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

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

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

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

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

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

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

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO_3 -Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $\text{Ti(SO}_4)_2$ -Lösung entstehende Titanyl-sulfat, TiOSO_4 .

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

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

Desintegrationshilfsmittel

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

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

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

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

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine größere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μ m. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arboce[®] TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose eingesetzt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen

Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

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

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

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

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

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizie-

rungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan[®] DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

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

Duftstoffe

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

Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellt dabei allgemein die unterschiedlichen Substanzklassen von Riechstoffen dar. Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Auf Grund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw.

Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d.h. hafteren Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftfeste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Haftfeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl. Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, α -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylantranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylactaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphtholethylether, β -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxyacetophenon, Pentadekanolid, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Pheny-

lessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thyment, Thymol, γ -Undelacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimatalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester. Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linylacetat und -Propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

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

Farbstoffe

Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel im Falle von Textilwaschmitteln keine zu starke Affinität gegenüber textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen, während im Falle von Reinigungsmitteln eine zu starke Affinität gegenüber Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr vermieden werden muss. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Zusätzlich zu den bisher ausführlich beschriebenen Komponenten können die Wasch- und Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften dieser Mittel weiter verbessern. Bevorzugte Mittel enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Elektrolyte, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Hydrotupe, Schaum-inhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl₂ in den Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt.

Um den pH-Wert von Wasch- oder Reinigungsmitteln in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 1 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Als Schaum-inhibitoren, kommen u.a. Seifen, Öle, Fette, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise anorganische Salze wie Carbonate oder Sulfate, Cellulosederivate oder Silikate sowie Mischungen der vorgenannten Materialien. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung be-

vorzugte Mittel enthalten Paraffine, vorzugsweise unverzweigte Paraffine (n-Paraffine) und/oder Silikone, vorzugsweise linear-polymere Silikone, welche nach dem Schema $(R_2SiO)_x$ aufgebaut sind und auch als Silikonöle bezeichnet werden. Diese Silikonöle stellen gewöhnlich klare, farblose, neutrale, geruchsfreie, hydrophobe Flüssigkeiten dar mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 150.000, und Viskositäten zwischen 10 und 1.000.000 mPa·s.

Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

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

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

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

Phobier- und Imprägnierverfahren dienen der Ausrüstung von Textilien mit Substanzen, welche die Ablagerung von Schmutz verhindern oder dessen Auswaschbarkeit erleichtern. Bevorzugte Phobier- und Imprägniermittel sind perfluorierte Fettsäuren, auch in Form ihrer Aluminium- und Zirconiumsalze, organische Silikate, Silikone, Polyacrylsäureester mit perfluorierter Alkohol-Komponente oder mit perfluoriertem Acyl- oder Sulfonyl-Rest gekoppelte, polymerisierbare Verbindungen. Auch Antistatika können enthalten sein. Die schmutzabweisende Ausrüstung mit Phobier- und Imprägniermitteln wird oft als eine Pflegeleicht-Ausrüstung eingestuft. Das Eindringen der Imprägniermittel in Form von Lösungen oder Emulsionen der betreffenden Wirkstoffe kann durch Zugabe von Netzmitteln erleichtert werden, die die Oberflächenspannung herabsetzen. Ein weiteres Einsatzgebiet von Phobier- und Imprägniermitteln ist die wasserabweisende Ausrüstung von Textilwaren, Zelten, Planen, Leder usw., bei der im Gegensatz zum Wasserdichtmachen die Gewebeporen nicht verschlossen werden, der Stoff also atmungsaktiv bleibt (Hydrophobieren). Die zum Hydrophobieren verwendeten Hydrophobiermittel überziehen Textilien, Leder, Papier, Holz usw. mit einer sehr dünnen Schicht hydrophober Gruppen, wie längere Alkyl-Ketten oder Siloxan-Gruppen. Geeignete Hydrophobiermittel sind z.B. Paraffine, Wachse, Metallseifen usw. mit Zusätzen an Aluminium- oder Zirconium-Salzen, quartäre Ammonium-Verbindungen mit langkettigen Alkyl-Resten, Harnstoff-Derivate, Fettsäure-modifizierte Melaminharze, Chrom-Komplexsalze, Silikone, Zinn-organische Verbindungen und Glutarialdehyd sowie perfluorierte Verbindungen. Die hydrophobierten Materialien fühlen sich nicht fettig an; dennoch perlen – ähnlich wie an gefetteten Stoffen – Wassertropfen an ihnen ab, ohne zu benetzen. So haben z.B. Silikon-imprägnierte Textilien einen weichen Griff und sind wasser- und schmutzabweisend; Flecke aus Tinte, Wein, Fruchtsäften und dergleichen sind leichter zu entfernen.

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

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

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

Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weicheren "Griff" (Avivage) und verringerter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können Weichspüler eingesetzt werden. Die Wirkstoffe in Weichspülformulierungen sind "Esterquats", quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Distearyl dimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten. Derartige "Esterquats" mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Mischungen von Methyldiethanolamin und/oder Triethanolamin mit Fettsäuren verestert und die Reaktionsprodukte anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Als Appretur weiterhin geeignet ist Dimethylolethylenharnstoff.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Weitere bevorzugte Silikone sind die Polyalkylenoxid-modifizierten Polysiloxane, also Polysiloxane, welche beispielsweise Polyethylenglykole aufweisen sowie die Polyalkylenoxid-modifizierten Dimethylpolysiloxane.

Schließlich können erfindungsgemäß auch UV-Absorber eingesetzt werden, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Proteinhydrolysate sind auf Grund ihrer faserpflegenden Wirkung weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Aktivsubstanzen aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs eingesetzt werden. Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z.B. Soja-, Mandel-, Reis-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische oder einzelne Aminosäuren wie beispielsweise Arginin, Lysin, Histidin oder Pyrroglutaminsäure eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte.

Zu den nichtwässrigen Lösungsmittel, welche erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen insbesondere die organischen Lösungsmittel, von denen hier nur die wichtigsten aufgeführt sein können: Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Octanole, Cyclohexanol), Glykole (Ethylenglykol, Diethylenglykol), Ether und Glykolether (Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Mono-, Di-, Tri-, Polyethylenglykolether), Ketone (Aceton, Butanon, Cyclohexanon), Ester (Essigsäureester, Glykolester), Amide und andere Stickstoff-Verbindungen (Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril), Schwefel-Verbindungen (Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan), Nitro-Verbindungen (Nitrobenzol), Halogenkohlenwasserstoffe (Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Tri-, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorfluorkohlenstoffe), Kohlenwasserstoffe (Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Terpen-Lösungsmittel, Benzol, Toluol, Xylole). Alternativ können statt der reinen Lösungsmittel auch deren Gemische, welche beispielsweise die Lösungseigenschaften verschiedener Lösungsmittel vorteilhaft vereinigen, eingesetzt werden. Ein derartiges und im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugtes Lösungsmittelgemisch ist beispielsweise

Waschbenzin, ein zur chemischen Reinigung geeignetes Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise mit einem Gehalt an C12 bis C14 Kohlenwasserstoffen oberhalb 60 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 80 Gew.-% und insbesondere oberhalb 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, vorzugsweise mit einem Siedebereich von 81 bis 110 °C.

Patentansprüche:

1. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei dieser Kavitäten mit wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzungen befüllt sind und sich die Zusammensetzung in einer der Kavitäten von der Zusammensetzung in einer anderen Kavität unterscheidet.
2. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Formkörper um einen kompaktierten, vorzugsweise tablettierten, oder extrudierten oder gegossenen Formkörper handelt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavitäten jeweils zwei Öffnungen aufweisen, welche sich auf gegenüberliegenden Seiten des Formkörpers befinden.
4. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten versiegelt ist.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Siegelement um eine Folie, einen befüllten wasserlöslichen Behälter oder einen zweiten Formkörper handelt.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Beschichtung aufweist.
7. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Kavitäten mit einer flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, und mindestens eine weitere Kavität mit einer festen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung befüllt ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines portionierten Wasch- oder Reinigungsmittels, umfassend die Schritte
 - a. Bereitstellen eines Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers mit mindestens zwei Kavitäten in Form durchgehender Löcher;
 - b. Befüllen einer der Kavitäten mit einer ersten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung;

- c. Befüllen einer weiteren Kavität mit einer zweiten wasch- oder reinigungsaktiven Zusammensetzung.
- 9. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Öffnungen der Kavitäten vor dem Befüllen versiegelt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11D17/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 303 561 B1 (PAINTER JEFFREY DONALD) 16 October 2001 (2001-10-16) column 2, line 20 - column 3, line 25; claims column 9, line 17 - line 23	1-9
X	US 6 306 814 B1 (APPEL PETER WILLIAM ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23) column 2, line 17 - line 34; claims; figure 13	1-9
X	DE 100 62 582 A1 (HENKEL KGAA) 27 June 2002 (2002-06-27) paragraphs '0012! - '0021!, '0081! - '0084!, '0090!, '0209!, '0271!, '0286!; claims	1-9

-/--

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 February 2006

09/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Hillebrecht, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012808

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/52127 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 8 September 2000 (2000-09-08) page 47, line 23 - page 50, line 20; claims -----	1-9
A	WO 01/49815 A (RECKITT BENCKISER N.V; WAESCHENBACH, GUIDO; MAGG, HARALD; NEERGAARD, R) 12 July 2001 (2001-07-12) claims; figure 4 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/012808

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6303561	B1	16-10-2001	NONE
US 6306814	B1	23-10-2001	AT 312161 T 15-12-2005 AT 293679 T 15-05-2005 AU 2103300 A 18-08-2000 AU 2434300 A 18-08-2000 BR 9916973 A 06-11-2001 BR 9916974 A 20-11-2001 CA 2359174 A1 03-08-2000 CA 2359224 A1 03-08-2000 CN 1334863 A 06-02-2002 CN 1334864 A 06-02-2002 CZ 20012719 A3 17-07-2002 DE 69924879 D1 25-05-2005 DE 69924879 T2 29-09-2005 WO 0044869 A1 03-08-2000 WO 0044870 A1 03-08-2000 EP 1147171 A1 24-10-2001 EP 1147172 A1 24-10-2001 ES 2241360 T3 16-10-2005 PL 349428 A1 29-07-2002 TR 200102146 T2 21-11-2001 TR 200102154 T2 21-12-2001 US 6339059 B1 15-01-2002 ZA 200105355 A 28-06-2002 ZA 200105356 A 28-09-2002
DE 10062582	A1	27-06-2002	NONE
WO 0052127	A	08-09-2000	AT 305028 T 15-10-2005 AU 3159300 A 21-09-2000 CA 2299926 A1 03-09-2000 DE 50011215 D1 27-10-2005 EP 1157090 A1 28-11-2001
WO 0149815	A	12-07-2001	AU 779119 B2 06-01-2005 AU 3164401 A 16-07-2001 BR 0016836 A 10-09-2002 CA 2395870 A1 12-07-2001 CN 1415010 A 30-04-2003 DE 19963569 A1 26-07-2001 EP 1242573 A2 25-09-2002 MX PA02006405 A 12-02-2003 PL 356058 A1 14-06-2004 US 2003060393 A1 27-03-2003 ZA 200205662 A 03-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/012808

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 303 561 B1 (PAINTER JEFFREY DONALD) 16. Oktober 2001 (2001-10-16) Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 25; Ansprüche Spalte 9, Zeile 17 - Zeile 23 -----	1-9
X	US 6 306 814 B1 (APPEL PETER WILLIAM ET AL) 23. Oktober 2001 (2001-10-23) Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 34; Ansprüche; Abbildung 13 -----	1-9
X	DE 100 62 582 A1 (HENKEL KGAA) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Absätze '0012! - '0021!, '0081! - '0084!, '0090!, '0209!, '0271!, '0286!; Ansprüche ----- -/--	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. Februar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 09/03/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrecht, D

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/52127 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 8. September 2000 (2000-09-08) Seite 47, Zeile 23 - Seite 50, Zeile 20; Ansprüche	1-9
A	WO 01/49815 A (RECKITT BENCKISER N.V; WAESCHENBACH, GUIDO; MAGG, HARALD; NEERGAARD, R) 12. Juli 2001 (2001-07-12) Ansprüche; Abbildung 4	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012808

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6303561	B1	16-10-2001	KEINE	
US 6306814	B1	23-10-2001	AT 312161 T	15-12-2005
			AT 293679 T	15-05-2005
			AU 2103300 A	18-08-2000
			AU 2434300 A	18-08-2000
			BR 9916973 A	06-11-2001
			BR 9916974 A	20-11-2001
			CA 2359174 A1	03-08-2000
			CA 2359224 A1	03-08-2000
			CN 1334863 A	06-02-2002
			CN 1334864 A	06-02-2002
			CZ 20012719 A3	17-07-2002
			DE 69924879 D1	25-05-2005
			DE 69924879 T2	29-09-2005
			WO 0044869 A1	03-08-2000
			WO 0044870 A1	03-08-2000
			EP 1147171 A1	24-10-2001
			EP 1147172 A1	24-10-2001
			ES 2241360 T3	16-10-2005
			PL 349428 A1	29-07-2002
			TR 200102146 T2	21-11-2001
			TR 200102154 T2	21-12-2001
			US 6339059 B1	15-01-2002
			ZA 200105355 A	28-06-2002
			ZA 200105356 A	28-09-2002
DE 10062582	A1	27-06-2002	KEINE	
WO 0052127	A	08-09-2000	AT 305028 T	15-10-2005
			AU 3159300 A	21-09-2000
			CA 2299926 A1	03-09-2000
			DE 50011215 D1	27-10-2005
			EP 1157090 A1	28-11-2001
WO 0149815	A	12-07-2001	AU 779119 B2	06-01-2005
			AU 3164401 A	16-07-2001
			BR 0016836 A	10-09-2002
			CA 2395870 A1	12-07-2001
			CN 1415010 A	30-04-2003
			DE 19963569 A1	26-07-2001
			EP 1242573 A2	25-09-2002
			MX PA02006405 A	12-02-2003
			PL 356058 A1	14-06-2004
			US 2003060393 A1	27-03-2003
			ZA 200205662 A	03-10-2003