



(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 64 137.0**  
(22) Anmeldetag: **30.12.2001**  
(43) Offenlegungstag: **10.07.2003**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **28.04.2016**

(51) Int Cl.: **C11D 17/00 (2006.01)**  
**A61L 9/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

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

(72) Erfinder:  
**Dreja, Michael, Dr., 50931 Köln, DE; Rybinski, Wolfgang von, Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Buhl, Andreas, 40764 Langenfeld, DE; Nickel, Dieter, Dr., 40699 Erkrath, DE; Sunder, Matthias, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Meine, Georg, Dr., 40822 Mettmann, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>198 13 010</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>199 61 661</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>199 62 350</b>	<b>A1</b>
<b>JP</b>	<b>H01- 113 500</b>	<b>A</b>

(54) Bezeichnung: **Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung enthaltender Formkörper mit erhöhter Lagerstabilität sowie Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierung mit zusätzlichen unverträglichen, diffundierenden, migrierenden und/oder schlierenbildenden Bestandteilen enthaltender Formkörper mit erhöhter Lagerstabilität, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper und/oder dessen äußere Formkörperhülle umfasst:

- wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere;
- wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz; und
- wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung, wobei die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert; wobei der Formkörper als feste Phase in einem Mehrphasensystem mit mindestens einer weiteren festen, flüssigen und/oder gelförmigen Phase vorliegt und die in dem Formkörper enthaltene Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von  $\leq 5$  min überwiegend oder vollständig freigesetzt wird.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel enthaltende Formkörper mit erhöhter Lagerstabilität sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

**[0002]** Herkömmliche Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel bestehen aus nur einer flüssigen Phase, deren Hauptanteil meist Wasser ist, worin die aktiven, fettlösenden und reinigungsaktiven Tenside und Hilfsstoffe, wie Enzyme in gelöster oder fein dispergierter Form vorliegen. Solche Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierungen, insbesondere flüssige Mittel, haben den Nachteil, dass darin enthaltene mit der Formulierung unverträgliche, wirksame Bestandteile, wie Farb-, Duftstoffe, Pflegeöle, Vitamine, Enzyme, antibakterielle Wirkstoffe, Säuren, Basen und/oder Oxidationsmittel, die in solchen Formulierungen eingesetzt werden, häufig schon bei der Lagerung und/oder vor deren gewünschten Anwendungszeitpunkt ihre Aktivität durch chemische Reaktionen und/oder physikalische Einflüsse verlieren oder diese zumindest stark reduziert wird.

**[0003]** Insbesondere bei Tensid enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln werden üblicherweise zusätzliche wasch- und reinigungsaktive Wirk- und Hilfsstoffe in die Formulierung eingearbeitet. In Folge der chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe ergeben sich in der Regel Formulierungsnachteile. Negative Wechselwirkungen, die auftreten können, sind insbesondere eine Destabilisierung von Emulsionen (z. B. BAC in Weichspülern), Zersetzung der Wirkstoffe bei längerer Lagerung (z. B. aminofunktionelle Silikonöle in sauren Reinigern), allgemeine Unverträglichkeit einzelner Inhaltsstoffe (z. B. Komplexbildung von QAVs mit Aniontensiden).

**[0004]** Es existieren bereits zahlreiche kommerzielle Verkapselungssysteme, die auf natürlichen oder künstlichen Polymeren basieren. Diese können einen Wirkstoff oder dessen Lösung umschließen und dann in der Hülle physikalisch oder chemisch vernetzt werden oder durch einen Koazervationsprozess mit einem anderen Polymer ausgefällt werden. Weiterhin existieren Verkapselungen durch Liposome, z. B. ‚Nanotopes‘ von der Firma Ciba-Geigy oder schwammartige Partikel wie ‚Mikrosponges‘ von der Firma Advanced Polymer Systems.

**[0005]** Beispielsweise werden mikroverkapselte Formkörper zur Stabilitätserhöhung von pharmazeutischen Wirkstoffen, zur Geschmacksbeeinflussung, zur gezielten organspezifischen Wirkstoffabgabe sowie zur Vermeidung von Unverträglichkeiten mit anderen Hilfs- und Wirkstoffen eingesetzt. Darüber hinaus finden Mikrokapseln in der Klebstofftechnologie Anwendung. Bekannt sind außerdem auch Duftstoffkapseln mit Gelatine als Wandmaterial, aus denen durch mechanische Zerstörung Parfümöle freigesetzt werden. Außer „echten“ Mikrokapseln, die eine Hülle/Kern-Struktur besitzen, gibt es kugelförmige Trägerpartikel z. B. aus Alginat, Gelatine oder Polyvinylalkohol (PVAI), in die ein Wirkstoff, lebende Zellen oder Enzyme eingebettet werden können. Diese Kapseln können z. B. durch ein Vertropfungsverfahren hergestellt werden. Allgemein handelt es sich bei Mikrokapseln um Teilchen mit Durchmessern von < 1 mm. Neben dem Einschluss in Kapseln verschiedener Größe können Substanzen auch auf geeigneten Trägermaterialien adsorbiert oder chemisch modifiziert werden.

**[0006]** Im Stand der Technik wurden, wie oben beschrieben, zahlreiche Anstrengungen unternommen, solche Wirkbestandteile durch Verkapselung, Beschichtung oder dergleichen zu schützen.

**[0007]** Nachteilig ist, dass derartig geschützte Bestandteile in den Mitteln schon während der Lagerung, insbesondere in flüssigen Waschmitteln, Reinigungsmitteln und/oder Pflegemitteln, an Aktivität verlieren, da die Materialien der Verkapselungen, Beschichtungen oder dergleichen in erhöhtem Umfang in Lösung gehen und dadurch ihre Schutzwirkung verlieren.

**[0008]** Außerdem tragen verstärkt Migrations- und Diffusionseffekte zur Stofffreisetzung, wie Schlierenbildung in Lösungen, und/oder zu Aktivitätsverlusten von Wirkstoffbestandteilen bei.

**[0009]** Ferner haben die im Stand der Technik bekannten Verkapselungen, Beschichtungen, Träger oder dergleichen den Nachteil, dass die auf diese Weise geschützten, adsorbierten oder chemisch modifizierten Bestandteile bereits während der Lagerung freigesetzt werden, und dass eine Freisetzung von Wirksubstanzen am Ort der spezifischen Anwendung nicht gesteuert werden kann.

**[0010]** Für viele Mittel ist es auch aus ästhetischen Gründen gewünscht, Bestandteile des Mittels separat in abgegrenzter Form dem Mittel zuzugeben, beispielsweise in Form von Kapseln, Kugeln, Tropfen, als zweite Phase bzw. als weitere Phase und/oder dergleichen. Neben ästhetischen Effekten werden durch solche räumlichen Abgrenzungen, wie oben aufgeführt, verbesserte Aktivitätsstabilitäten während der Lagerung und/oder

bei Verdünnung angestrebt. Insbesondere bei Farbstoffen, die häufig Bestandteile von Schutzschichten wie Umhüllungen, Beschichtungen und dergleichen sind, lässt sich bei solchen Mitteln des Standes der Technik, selbst in hochkonzentrierten Lösungen, bei Lagerung über einen verlängerten Zeitraum, d. h. Wochen oder Monate, eine Schlierenbildung – "sogenanntes Ausbluten" – um den Formkörper beobachten.

**[0011]** Neben den Farbstoffen, deren Schlierenbildung für den Anwender bereits mit bloßem Auge erkennbar ist, bereitet der ungewollte, vorzeitige Austritt von Duftstoffen große Probleme. Die EP 0 782 853 A2 bzw. die entsprechende DE 195 19 804 A1 beschreiben bioaktive Kapseln mit veränderlicher Hülle, insbesondere zum Einsatz in lebendem Gewebe oder bei biotechnologischen Anwendungen, mit einem lebende Zellen und/oder Enzyme enthaltenden Kern und einer Hülle, die aus mehreren, den Kern jeweils vollständig umschließenden Einzelschichten aufgebaut ist, die aus einem porösen Netzwerk miteinander verflochtener Makromoleküle bestehen, wobei mindestens eine der Schichten aus einem Material besteht, das als Funktion einer Ionenkonzentration und/oder physikalischer Größen und/oder durch Reagenzien die Struktur verändert oder auflöst.

**[0012]** Die WO 99/02252 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hochfester Kapseln, die einen Kern aus einem polyanionischen Polysaccharid aufweisen, der mit einer polykationischen Polysaccharidmembran ummantelt ist. Die dort beschriebenen Kapseln finden insbesondere auf dem Gebiet der Pharmazie, aber auch auf dem Gebiet der Katalyse, der Biologie, der Pestizide und Herbizide, der Landwirtschaft, der Kosmetik und der Lebensmittelindustrie Anwendung.

**[0013]** Die US 4 352 883 A beschreibt ein Verfahren zur Verkapselung von lebendem Gewebe, einzelnen Zellen, Hormonen, Enzymen oder Antikörpern in einer semipermeablen Membran, die gegenüber kleinen Molekülen durchlässig ist, aber gegenüber potentiell die Gesundheit gefährdenden großen Molekülen undurchlässig ist. Die semipermeable Membran wird dabei auf diskrete, ihre Form beibehaltenden temporäre Kapseln bzw. Geltröpfchen aufgebracht, wobei das Gel anschließend wieder verflüssigt wird.

**[0014]** Die US 4 690 682 A beschreibt ein Dosiersystem zur kontrollierten Freisetzung von Substanzen mit im Wesentlichen konstanter Abgabemenge. Es handelt sich hierbei um Kapseln mit semipermeabler Membran, die ein freizusetzendes Material in verkapselter Form enthalten. Über die Porengröße der Membranen soll die Freisetzungskinetik gesteuert werden können.

**[0015]** Die WO 91/15196 A1 beschreibt ein osmotisches Dosiersystem für pharmazeutische Wirkstoffe, welches aus einer äußeren semipermeablen Membran, einer osmotisch aktiven Mittelschicht und einer inneren Kapsel besteht, die eine flüssige Formulierung mit dem pharmazeutisch aktiven Wirkstoff umfasst.

**[0016]** Die DE 197 12 978 A1 beschreibt Chitosanmikrosphären, die man dadurch erhält, dass man Chitosane und/oder Chitosanderivate mit Ölkörpern vermischt und die Mischung anschließend in alkalisch eingestellte Tensidlösungen einbringt, so dass mit Ölkörpern gefüllte Mikrokapseln entstehen. Auf diese Weise lassen sich lipophile Phasen verkapseln und können dann als Wirkstoffdepots in tensidhaltige Formulierungen eingearbeitet werden.

**[0017]** Die WO 00/46337 A1 beschreibt eine flüssige Reinigungszusammensetzung, die mehr als 5 Gew.-% eines Tensids und mehr als 10 Gew.-% eines verkapselten Aktivstoffs sowie ein vernetztes anionisches Gummimaterial umfasst. Der Aktivstoff ist insbesondere ein Duftstoff.

**[0018]** Die EP 0 280 155 B1 beschreibt die Mikroverkapselung von biologisch aktivem Material durch Erzeugung einer semipermeablen Membran, die aus einer biokompatiblen, nichttoxischen Polysäure und einer Polybase besteht, wobei die Polybase aus einem speziellen Polymer mit speziellen, definierten, wiederkehrenden Monomereinheiten gebildet wird.

**[0019]** Denkbass et al., "Chitosan Microspheres and Sponges: Preparation and Characterization" in Journal of Applied Polymer Science, Band 76, Seiten 1637–1643 (2000) beschreiben Studien über die Bildung von Chitosanmikrokapseln und -netzwerken für verschiedene biomedizinische Anwendungen. Dabei werden in einem Suspensionsmedium, das Chitosan, Essigsäure, einen Emulgator und einen Vernetzer, nämlich Glutaraldehyd, enthält, Chitosanmikrokapseln und -netzwerke gebildet.

**[0020]** Bartkowiak et al., "Alginate-Oligochitosan Microcapsules: A Mechanistic Study Relating Membrane and Capsule Properties to Reaction Conditions" in Chem. Mater. 1999, 11, Seiten 2486–2492 untersuchen den Mechanismus der Herstellung von Mikrokapseln durch Polyelektrolytkomplexierungsreaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Polysacchariden, von denen eines ein Oligomer ist. Die Ionenstärke und der pH-Wert

der bei der Kapselbildung verwendeten Lösung beeinflussen die Struktur der Membran. Die Untersuchungen werden an einem Alginate-Oligochitosan-System durchgeführt.

**[0021]** Bergbreiter, "Selbstorganisierte, semipermeable Kapseln mit Durchmessern im Sub-Mikrometerbereich" in *Angew. Chem.* 1999, 111, Nr. 19, Seiten 3044–3046 beschreibt die Selbstorganisation von Ionen zur Ausbildung semipermeabler Kapseln für das Design neuer Materialien, die für Fragen der Katalyse, des Sensordesigns, der Biochemie und der Materialwissenschaften von Relevanz sein sollen.

**[0022]** Yamamoto et al., "Polyion complex fiber and capsule formed by self-assembly of chitosan and gellan at solution interfaces" in *Macromol. Chem. Phys.* 201, Nr. 1, Seiten 84–92 beschreiben die Bildung polyionischer Komplexe (PIC) durch Reaktion eines Polyelektrolyten mit einem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten in wässriger Lösung. Für einen sicheren Einschluss des verkapselten Materials empfehlen die Autoren eine nachfolgende Beschichtung der Mikrokapsel mit einem anderen Polymer.

**[0023]** Dautzenberg et al., "Polyelectrolyt complex formation at the interface of solutions" in *Progr. Colloid. Polym. Sci.* (1996) 101: Seiten 149–156, Steinkopff-Verlag, untersuchen die Kinetik der Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten an der Grenzfläche ihrer wässrigen Lösungen, wobei sich auf diese Weise Mikrokapselmembranen ausbilden, die aus den Reaktionskomponenten Natriumcellulosesulfat und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) gebildet werden. Die Autoren untersuchen die Kinetik der Membranbildung.

**[0024]** Kokufuta, "Polyelektrolyte-coated microcapsules and their potential applications to biotechnology" in *Bioseparation 7*: Seiten 241–252 (1999) beschreiben polyelektrolytbeschichtete Mikrokapseln, die durch Adsorption von Polyionen auf Mikrokapseloberflächen in wässriger Lösung unter geeigneten pH-Werten und ionischen Bedingungen hergestellt werden können. Die Autoren untersuchen die pH-Wert-abhängige Steuerung der Permeabilität der Kapselwandungen in Abhängigkeit von Veränderungen der adsorbierten Polyionenschicht.

**[0025]** WO 00/71622 A1 beschreibt Partikel, die Farbstoffe enthalten und in Wasch- und Reinigungsmittel eingebracht werden können.

**[0026]** DE 19962350 A1 beschreibt gefärbte Chitosan-Kapseln, die in kosmetischen Zubereitungen zur Erzeugung ästhetischer Effekte sowie als Träger kosmetischer und dermatologischer Wirkstoffe eingesetzt werden.

**[0027]** Es besteht somit ein großer Bedarf daran, zusätzliche, mit einer Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierung unverträgliche, diffundierende, migrierende und/oder schlierenbildende Bestandteile in diesen Mitteln lagerstabil zu machen. Außerdem besteht ein Bedarf daran, Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierungen zur Verfügung zu stellen, die ihre Wirkung zu einem bestimmten Zeitpunkt am Einsatzort, beispielsweise gegen Ende des Waschganges in einer Waschmaschine, entfalten.

**[0028]** Daher wird nach Verfahren oder Systemen zur Wirkstofffreisetzung bei der Anwendung von Waschmitteln und Reinigern gesucht, die einen Schaltmechanismus für die jeweiligen Schutzumhüllungen oder Verkapselungen bereitstellen, mit dessen Hilfe eine gezielte Freisetzung der Inhaltsstoffe stattfinden kann. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, die vorbeschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Formkörper bereitzustellen, welche eine deutlich erhöhte Lagerstabilität, insbesondere in wässrigen flüssigen oder gelförmigen Phasen aufweisen und eine umfangreiche Anwendungsbreite ermöglichen. Solche Formkörper sollten insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise Flüssigwasch- und -reinigungsmitteln, Weichspülern und Wäschenachbehandlungsmitteln, aber auch in anderen Produkten, wie Kosmetikprodukten und Produkten der Körperpflege, einsetzbar sein. Insbesondere sollen solche Formkörper in wasserhaltigen Mitteln am Verwendungsort, trotz der verbesserten Lagerstabilität, eine schnelle, leicht induzierbare Freisetzung der Inhaltsstoffe bei der Anwendung ermöglichen und nach der Anwendung rückstandslos auflösbar und/oder entfernbar sein.

**[0029]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst, indem ein eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierung mit zusätzlichen unverträglichen, diffundierenden, migrierenden und/oder schlierenbildenden Bestandteilen enthaltender Formkörper mit erhöhter Lagerstabilität zur Verfügung gestellt wird, wobei der Formkörper und/oder dessen äußere Formkörperhülle umfasst:

- wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere;
- wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz; und
- wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung, wobei die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert;

wobei der Formkörper als feste Phase in einem Mehrphasensystem mit mindestens einer weiteren festen, flüssigen und/oder gelförmigen Phase vorliegt und die in dem Formkörper enthaltene Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von  $\leq 5$  min überwiegend oder vollständig freigesetzt wird.

**[0030]** Es wurde überraschend gefunden, dass sich insbesondere Polyvinylalkohol(PVA)-Kapseln oder -Kugeln durch Mischen von PVA, nichtvernetzenden Salzen und partiell vernetzenden Farbstoffen herstellen lassen, die stabil in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, dispergierbar sind und sich bei Anwendung unter Wirkstoffabgabe auflösen. Derartige Kapseln oder Kugeln öffnen sich selbsttätig bei Verdünnung, d. h. ohne Schereinwirkung, d. h. der Schaltmechanismus wird direkt bei Anwendung (Verdünnung) aktiviert. Die Farbstoffe diffundieren nicht aus den Kapseln oder Kugeln und gelangen nicht vorzeitig in das Mittel oder an den Anwendungsort.

**[0031]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung von PVA-Umhüllungen durch Mischen von PVA, nichtvernetzenden Salzen und vernetzenden Farbstoffen, die granuläre Pulvergemische umschließen und stabil in (flüssigen) Wasch- und Reinigungsmitteln dispergieren und sich bei Anwendung unter Wirkstoffabgabe auflösen.

**[0032]** Formkörper im Sinne dieser Erfindung weisen vorzugsweise eine festförmige äußere schichtförmige Umhüllung auf und einen Formkörperkern, wobei der Formkörperkern fest, flüssig oder gelförmig sein kann. Der Formkörperkern kann teilweise oder bevorzugt vollständig von wenigstens einer schichtförmigen Umhüllung ummantelt sein.

**[0033]** Der Formkörper, die Formkörperschicht(en) bzw. Umhüllungen und/oder der Formkörperkern können aktive Substanzen, wie wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Substanzen, aufweisen.

**[0034]** Der Formkörper kann zwiebelartig ausgebildet sein, d. h. er umfasst mindestens zwei schichtförmige Umhüllungen, von denen wenigstens eine, vorzugsweise mindestens zwei schichtförmige Umhüllungen, eine vollständige den Formkörper ummantelnde Umhüllung ausbilden. Zwischen den schichtförmigen Umhüllungen können aktive Substanzen, wie wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Substanzen, angeordnet sein. Der Formkörper kann aber auch ein-, zwei- oder mehrstückig ausgebildet sein.

**[0035]** Der oder die Formkörper liegen als feste Phase(n) in einem Mehrphasensystem mit mindestens einer weiteren festen, flüssigen und/oder gelförmigen Phase, vorzugsweise mit hohem Elektrolytgehalt, vor.

**[0036]** Die den Formkörper enthaltende Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierung, bevorzugt wenigstens eine Phase der Formulierung, besonders bevorzugt die Phase, in der Formkörper enthalten ist, kann einen Wassergehalt  $> 0$  bis  $\leq 88$  Gew.-%, vorzugsweise  $\leq 50$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\leq 20$  Gew.-% und noch bevorzugter  $\leq 12$  Gew.-%, aufweisen.

**[0037]** Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Formkörpers betrifft einen im Wesentlichen homogenen, festen oder gelförmigen Formkörper, der beispielsweise aus einer Mischung aller Bestandteile des Formkörpers geformt wird, vorzugsweise wird dieser Formkörper in einem Schritt geformt. Ein solcher Formkörper kann extrudiert, gegossen, gepresst, geschäumt, getropft und/oder geblasen werden.

**[0038]** Formkörper im Sinne dieser Erfindung können aber auch Partikel, Agglomerate, Tropfen und/oder dergleichen sein. Beispielsweise kann ein erfindungsgemäßer Formkörper aus mehreren Mikropartikelformkörpern gebildet sein.

**[0039]** Wichtig ist, dass der oder die aktiven Substanzen, deren Lagerstabilität verbessert werden soll und/oder deren vorzeitige Freisetzung verhindert werden soll, umgeben sind von wenigstens einem thermoplastischen, wasserlöslichen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/

oder Mischungen der vorgenannten Polymere; wenigstens einem ionischen das Polymer nicht komplexierenden Salz; wenigstens einer mindestens zwei anionische Gruppen enthaltenden Verbindung, wobei die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert; und optional von wenigstens einer Trägersubstanz und/oder wenigstens einem Extrudierhilfsmittel.

**[0040]** Am meisten bevorzugt ist, wenn die aktive Substanz(en), deren Lagerstabilität verbessert werden soll und/oder dessen vorzeitige Freisetzung verhindert werden soll, die mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung ist, die das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert. Alternativ können aktive Substanzen(en), deren Lagerstabilität verbessert werden soll und/oder dessen vorzeitige Freisetzung verhindert werden soll, die üblicherweise keine wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisen, durch dem Fachmann allgemein bekannte chemische Verfahren entsprechend derivatisiert werden.

**[0041]** Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt zu sein, wird angenommen, dass eine Matrix gebildet wird, aus:

- wenigstens einem thermoplastischen, wasserlöslichen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere;
- wenigstens einem ionischen das Polymer nicht komplexierenden Salz;
- wenigstens einer mindestens zwei anionische Gruppen enthaltenden Verbindung, wobei die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert; und
- gegebenenfalls wenigstens einer Trägersubstanz und/oder wenigstens einem Extrudierhilfsmittel.

**[0042]** Die so gebildete Matrix schützt die mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung, beispielsweise eine Aktivsubstanz, wie einen Farbstoff, und/oder von der Matrix umhüllte Aktivsubstanzen beispielsweise vor Migrations-, Diffusions- und/oder Lösungseffekten, die zu einer Aktivsubstanzfreisetzung führen, so dass eine verbesserte Lagerstabilität erreicht und eine vorzeitige Aktivsubstanzfreisetzung im Mittel verhindert wird.

**[0043]** Die Komplexbildungskonstante des gebildeten reversiblen Komplexes kann einen Wert im Bereich von  $10^{-10}$  bis  $10^{60}$ , vorzugsweise  $100-10^{30}$  und bevorzugt  $10^3-10^{15}$ , haben.

**[0044]** In dem Fall, bei dem die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung, die das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert, eine Aktivsubstanz ist, wird die Lagerstabilität dadurch verbessert und/oder deren vorzeitige Freisetzung im Mittel dadurch verzögert oder verhindert, indem die Aktivsubstanz die vorgenannte Matrix als integraler Bestandteil mit ausbildet.

**[0045]** Erfindungsgemäß lassen sich Mittel, insbesondere Flüssigwaschmittel oder flüssige Reiniger, zur Verfügung stellen, in denen Formkörper als weitere separate, räumlich abgegrenzte Phase vorliegen. Der Formkörper besitzt bevorzugt eine feste Form, insbesondere eine kugel- oder kapselartige Form, die optisch sichtbar und unterscheidbar in der ersten Phase enthalten ist.

**[0046]** Der Mechanismus zur Freisetzung der Aktivsubstanzen aus dem Formkörper kann durch mehrere mögliche Parameter aktiviert werden:

- zeitlich gesteuertes Auflösen des Formkörpers und/oder der Formkörperhülle(n) bei Verdünnung des Formkörper enthaltenden Mittels
- pH-Wert gesteuertes Auflösen des Formkörpers und/oder der Formkörperhülle(n) bei Verdünnung des Formkörper enthaltenden Mittels
- Temperaturgesteuertes Auflösen des Formkörpers und/oder der Formkörperhülle(n) bei Verdünnung des Formkörper enthaltenden Mittels
- Elektrolytstärkegesteuertes Auflösen des Formkörpers und/oder der Formkörperhülle(n) bei Verdünnung des Formkörpers enthaltenden Mittels.

**[0047]** Besonders bevorzugt ist ein zeitlich gesteuertes Auflösen des Formkörpers und/oder der Formkörperhülle(n) mittels Verdünnung, vorzugsweise mittels Verdünnung mit einem Überschuss Wasser, des Formkörper enthaltenden Mittels.

**[0048]** Insbesondere wurde gefunden, dass sich die Lagerstabilität von Farbstoff enthaltenden Formkörpern verbessern und/oder die vorzeitige Freisetzung des Farbstoffs im Mittel wesentlich vermindern bzw. verhindern lässt, wenn der Farbstoff mindestens zwei anionische Gruppen aufweist, die das wasserlösliche Polymer

reversibel komplexieren, und zusätzlich wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz zugegen ist.

**[0049]** Eine bevorzugte Ausführungsform der obigen Erfindung betrifft teilweise oder vollständig aus dem die Matrix bildenden Materialgemisch hergestellte Formkörper, wie Kapseln, Kugeln, Folien oder kleinteilige Partikel, die wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere umfassen, das bei einem hohem Elektrolytgehalt, wie er in einer Flüssigwaschmittelformulierung (Konzentrat) vorliegt, unlöslich ist, jedoch bei niedriger Ionenstärke, d. h. nach Verdünnung mit Wasser (zum Zeitpunkt der Anwendung), wasserlöslich ist. Besonders bevorzugt sind Polymere wie Polyvinylalkohol (PVAI) oder Polyvinylalkohol-Copolymere.

**[0050]** Idealerweise können solche Formkörper bzw. das Matrix bildende Materialgemisch zusätzlich vernetzt sein, um die Stabilität weiter zu erhöhen, um so beispielsweise das Ausbluten eines enthaltenden Farbstoffes zu verhindern. Prinzipiell kann dies durch Eindiffundieren oder den Zusatz von Boraten oder anderen mehrwertigen Salzen, wie sie in Flüssigwaschmitteln häufig enthalten sind, erreicht werden.

**[0051]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist der Formkörper, Formkörperschicht, und/oder Formkörperumhüllung frei von Boraten und/oder anderen nicht reversibel komplexierenden Salzen.

**[0052]** Es hat sich überraschend gezeigt, dass man bei Verwendung einer mehrfach anionisch geladenen Verbindung als Matrix-Bestandteil, z. B. bi-ionischer Farbstoff, die reversibel vernetzende Eigenschaften besitzt, eine ausreichend hohe Lagerstabilität erhält, so dass kein Borat notwendig ist.

**[0053]** Die Menge an reversibel vernetzendem Farbstoff wird in der Regel so gewählt, dass das thermoplastische, wasserlösliche Polymer nur partiell vernetzt wird und beim Verdünnen, beispielsweise mit einem Überschuss Wasser, in der Anwendung vollständig löslich wird.

**[0054]** Vorteilhaft ist vor allem, dass aufgrund der partiellen, reversiblen, physikalischen Vernetzung die mehrfach anionisch geladene Verbindung (d. h. wenigstens zwei anionische Gruppen), beispielsweise ein bi-ionischer Farbstoff, selbst nicht aus dem Formkörper, beispielsweise Kugeln, ausdiffundiert, wodurch eine Bildung von "Kometen" oder Schlieren unterdrückt wird.

**[0055]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der obigen Erfindung betrifft die Verwendung des Matrix-Materials als Formkörper-Umhüllung (Coating) von Granulaten, Pulvern, Kugeln, Kapseln, oder Partikeln, z. B. von extrudierten Waschmitteln. Ein solches Coating führt dazu, dass das gecoatete Material bei hohem Elektrolytgehalt, wie er in der Flüssigwaschmittelformulierung vorliegt, unlöslich, jedoch bei niedriger Ionenstärke wasserlöslich wird. Auch hier kann ein bi-ionischer Farbstoff eingesetzt werden, um eine farbliche Abgrenzung des Formkörpers von der umgebenden, äußeren flüssigen Phase zu erzielen.

**[0056]** Die Formkörper, wie Kapseln oder Formkörper-Umhüllungen, können Stoffe enthalten, die einen Zusatzeffekt während der Waschanwendung erzielen. Zum Beispiel können die Kapseln Duftstoffe wie Parfümöle, ggf. aufgebracht auf ein Trägermaterial wie Zeolith, enthalten. Dies führt zu einem verstärkten Duft der Wäsche nach dem Waschen. Alternative Inhaltsstoffe betreffen Weichspül-Tenside (Esterquat), Soil-repellent-Polymere, Substanzen für Anti-Knitter-Effekte, antibakterielle Substanzen, Stoffe zum Farbschutz, Verfärbungsinhibitoren, Vitamine, Pflegestoffe, Schichtsilikate, wasch- und spülaktive, wasch- und spülunterstützende Substanzen und/oder geruchskomplexierende Substanzen.

**[0057]** Bevorzugte Inhaltstoffe bzw. Aktivsubstanzen (Die Begriffe Inhaltstoffe, aktive Substanz und Aktivsubstanz werden in der Beschreibung der Erfindung synonym verwendet), wie wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Substanzen, sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Hilfsmittel, Duftstoffe, schmutzabweisende Stoffe, Anti-Knitter-Stoffe, antibakterielle Stoffe, Farbschutzstoffe, Verfärbungsinhibitoren, Vitamine, Schichtsilikate, geruchskomplexierende Substanzen und/oder Klarspüler.

**[0058]** Der Formkörper, das Matrix bildende Material des Formkörpers, die Formkörperschicht und/oder die Formkörperumhüllung kann thermoplastische Eigenschaften besitzen, so dass eine Verarbeitung mittels Extrusionsverfahren möglich ist. Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Matrix, der Form-

körper, die Formkörperschicht und/oder Formkörperumhüllung wenigstens eine Trägersubstanz und/oder wenigstens ein Extrudierhilfsmittel, noch bevorzugter wenigstens eine inerte Trägersubstanz und/oder wenigstens ein Extrudierhilfsmittel, aufweist.

**[0059]** Besonders geeignete Extrudierhilfsmittel sind Talkum und/oder Stärke.

**[0060]** Eine besonders geeignete Trägersubstanz ist Zeolith.

**[0061]** Vorzugsweise ist die mindestens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kongorot, Trypan Blau (Direct Blue 14), Chicagoblau (Direct Blue 1); Makroanionen, vorzugsweise Montmorillonit (Schichtsilikate), Metaphosphate; und/oder Polyanionen, vorzugsweise Polystyrolsulfonat, Carboxymethylcellulose und/oder Polyacrylate.

**[0062]** Die anionischen Gruppen können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $RCONR^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_3OR^{3-}$ ,  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $NRR'R''$ ,  $RCN$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_3^{2-}$ , und/oder  $RSO_3^-$ ; und besonders bevorzugt  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $NRR'R''$ ,  $RCN$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $RSO_3^-$  und/oder  $CF_3SO_3^-$ ; und noch bevorzugter  $SO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , Citrate und/oder Acetate, wobei R, R', R'' gleich oder unterschiedlich voneinander sind, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylen, Cycloalkyl, Aryl, Arylen oder Heteroaryl.

**[0063]** Alkyl = lineares und/oder verzweigtes C1-C6-Alkyl;

Alkenyl = C3-C6-Alkenyl;

Cycloalkyl: C6-C8-Cycloalkyl;

Alkoxy = C1-C4-Alkoxy;

Alkylen = ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Methylen; 1,2-Ethylen; 1,3-Propylen; Butan-2-ol-1,4-diyl; 1,4-Butylen; Cyclohexan-1,1-diyl; Cyclohexan-1,2-diyl; Cyclohexan-1,4-diyl; Cyclopentane-1,1-diyl; und/oder Cyclopentan-1,2-diyl;

Aryl = ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Phenyl; Biphenyl; Naphthalenyl; Anthracenyl; und/oder Phenanthrenyl;

Arylen = ausgewählt aus der Gruppe umfassend: 1,2-Phenylene; 1,3-Phenylene; 1,4-Phenylene; 1,2-Naphtalenylen; 1,4-Naphtalenylen; 2,3-Naphtalenylen und/oder 1-Hydroxy-2,6-phenylene;

Heteroaryl = ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Pyridinyl; Pyrimidinyl; Quinolinyl; Pyrazolyl; Triazolyl; Isoquinolinyl; Imidazolyl; und/oder Oxazolidinyl, worin das Heteroaryl mit der Verbindung über ein Ringatom des gewählten Heteroaryl verknüpft ist.

**[0064]** Der Gewichtsgehalt der anionischen Gruppen enthaltenden Verbindung, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers, kann von zwischen 0,001–10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–5 Gew.-% und bevorzugt 0,05–2 Gew.-% ausmachen.

**[0065]** Das nicht komplexierende Salz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkali- und/oder Erdalkali-Salze, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide, weiter bevorzugt Alkali- und/oder Erdalkalisulfate, -nitrate, -phosphate, -carboxylate, -citrate, -hydroxide, -borate, -acetate, -phosphate, -silikate, -oxalate, -formiate, -percarbonate, und/oder -perborate.

**[0066]** Der Gewichtsgehalt des nicht komplexierenden Salzes, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers, kann von zwischen 1–50 Gew.-%, vorzugsweise 1–30 Gew.-% und bevorzugt 2–20 Gew.-% ausmachen.

**[0067]** Das wasserlösliche Polymer ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere, wobei Polyvinylalkohol besonders bevorzugt ist.

**[0068]** Der Gewichtsgehalt des wasserlöslichen Polymers, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers kann von zwischen 10–95 Gew.-%, vorzugsweise 20–75 Gew.-% und bevorzugt 30–60 Gew.-% ausmachen.



**[0069]** Dem wasserlöslichen Polymer können zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt werden.

**[0070]** Der wasserlösliche Polymer kann insbesondere einen Polyvinylalkohol umfassen, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

**[0071]** Der wasserlösliche Polymer kann bevorzugt einen Polyvinylalkohol umfassen, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0072]** Der Formkörper und/oder die äußere Hülle des Formkörpers kann wasserlösliches Polymer in Mengen von  $\geq 50$  Gew.-%, vorzugsweise von  $\geq 70$  Gew.-%, besonders bevorzugt von  $\geq 80$  Gew.-% und insbesondere von  $\geq 90$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers und/oder der äußeren Hülle, enthalten.

**[0073]** Außerdem kann der wasserlösliche Polymer Weichmacher in Mengen von mindestens  $\geq 1$  Gew.-%, vorzugsweise von  $\geq 10$  Gew.-%, besonders bevorzugt von  $\geq 20$  Gew.-% und insbesondere von  $\geq 30$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen Polymers des Formkörpers, enthalten.

**[0074]** Das Formkörper enthaltende Mittel ist ein Waschmittel, Reinigungsmittel und/oder Pflegemittel.

**[0075]** Die Mittel enthaltenden Formkörper können einen unterschiedlichen Gehalt und/oder eine unterschiedlichen Zusammensetzung an wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktiven Substanzen aufweisen.

**[0076]** Die reversibel komplexiertes, wasserlösliches Polymer aufweisende äußere Formkörperhülle kann eine Wandstärke von zwischen 0,01–5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06–2 mm, bevorzugt von zwischen 0,07–1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08–1,2 mm, noch bevorzugter von zwischen 0,09–1 mm und am meisten bevorzugt, von zwischen 0,1–0,6 mm, aufweisen.

**[0077]** Das in dem Formkörper enthaltene Wasch- und/oder Reinigungsmittel kann in die wässrige Anwendungsflotte (Überschuss Wasser) innerhalb von  $\leq 5$  min, vorzugsweise innerhalb von  $\leq 3$  min, bevorzugt innerhalb von  $\leq 1$  min, überwiegend oder vollständig freigesetzt werden.

**[0078]** Die Begriffe "überwiegend" und "im Wesentlichen" beziehen sich im Sinne dieser Erfindung auf eine quantitative Angabe von  $> 50\%$ .

**[0079]** Der oder die Formkörper können in einem flüssigen Medium des Mittels, das vor Gebrauch mit Wasser verdünnt wird, vorliegen, wobei das flüssige Medium vorzugsweise eine Lösung mit einem Wasseranteil von zwischen 0–88 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Mediums, oder ein Gel ist.

**[0080]** Das flüssige Medium kann eine Viskosität von zwischen 10–100000 mPas (bei 100 s<sup>-1</sup>), vorzugsweise von zwischen 100–50000 mPas (bei 100 s<sup>-1</sup>) und besonders bevorzugt von zwischen 200–20000 mPas (bei 100 s<sup>-1</sup>) aufweisen.

**[0081]** Die Mittel, die insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Aktivsubstanzen, nachfolgend auch als Inhaltsstoffe bezeichnet, enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Duftstoffe, schmutzabweisende Stoffe, Anti-Knitter-Stoffe, antibakterielle Stoffe, Farbschutzstoffe, Verfärbungsinhibitoren, Vitamine, Schichtsilikate, geruchskomplexierende Substanzen, Klarspüler, Schauminhibitoren, Schäumungsmittel, Konservierungsmittel und/oder Hilfsmittel aufweisen.

**[0082]** Bevorzugt weisen die Mittel insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequenzierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungs-

inhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe auf.

**[0083]** In den Mittel(en) verwendbare Tensid(e), umfassen anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Textilwaschmitteln Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt des Mittels bei Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen liegt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0084]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymer mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymer bzw. PO-EO-PO-Copolymer. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

**[0085]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO (G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0086]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

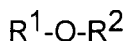
**[0087]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0088]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> 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.

**[0089]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



|



II

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-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.

**[0090]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0091]** Der Gehalt bevorzugter für die Textilwäsche geeigneter erfindungsgemäßer portionierter Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% und insbesondere 9 bis 14 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0092]** In maschinellen Geschirrspülmitteln werden vorzugsweise schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, dass sie 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, enthalten.

**[0093]** Geeignete Niotenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

**[0094]** Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen(PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

**[0095]** 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.

**[0096]** Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

**[0097]** Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/ die aus C<sub>16-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>16-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

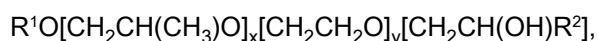
**[0098]** Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis

zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten 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 Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

**[0099]** 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.

**[0100]** Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

**[0101]** Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes portioniertes Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel enthält nichtionische 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 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

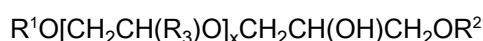
**[0102]** Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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

**[0103]** 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.

**[0104]** Insbesondere 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.

**[0105]** Fasst man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Niotenside der Formel



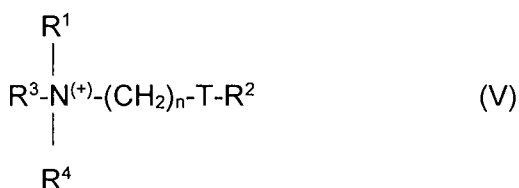
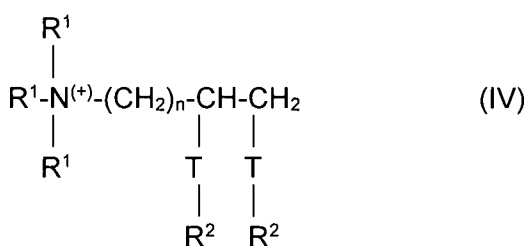
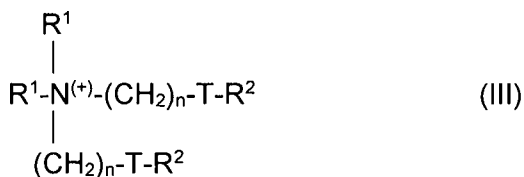
enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,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

**[0106]** In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

**[0107]** Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln III, IV oder V enthalten:



worin jede Gruppe  $R^1$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{1-6}$ -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe  $R^2$  unabhängig voneinander ausgewählt ist aus  $C_{8-28}$ -Alkyl- oder -Alkenylgruppen;  $R^3 = R^1$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $R^4 = R^1$  oder  $R^2$  oder  $(CH_2)_n-T-R^2$ ;  $T = -CH_2-$ ,  $-O-CO-$  oder  $-CO-O-$  und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

**[0108]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-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<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0109]** 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.

**[0110]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-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<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften US 3 234 258 A oder US 5 075 041 A hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0111]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

**[0112]** Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0113]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0114]** 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.

**[0115]** Der Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Textilwaschmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 22 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0116]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen

Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schaum-inhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxi-dantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

**[0117]** Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Phosphate, Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Poly-carbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

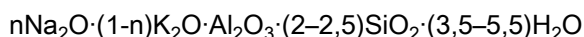
**[0118]** Der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist erfindungsgemäß möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reini-gungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0119]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall(insbesondere Natri-um- und Kalium-)-Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate ver-einen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0120]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\gamma\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt,.

**[0121]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugs-weise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwaschei-genschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann da-bei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungs-experimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern al-lenfalls 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 Buildereigenschaf-ten führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0122]** Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugs-weise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (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<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen,  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{14}$ -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotricle-canolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung;

Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

**[0123]** Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

**[0124]** Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

**[0125]** Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

**[0126]** Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

**[0127]** Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

**[0128]** Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan<sup>®</sup> DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

**[0129]** Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

**[0130]** Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seiteständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

**[0131]** Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezifischen Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

**[0132]** Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der



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

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

**[0133]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

**[0134]** Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

**[0135]** Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind. Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Apfelsäure, 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.

**[0136]** Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes des Mittels, wie von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0137]** Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0138]** 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.

**[0139]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurz-kettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0140]** Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

**[0141]** Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0142]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0143]** 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.

**[0144]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0145]** 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.

**[0146]** 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 50000 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.

**[0147]** Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0148]** 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.-%.

**[0149]** 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.

**[0150]** Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

**[0151]** Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

**[0152]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

**[0153]** Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (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.

**[0154]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren verwendet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0155]** Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von

Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

**[0156]** Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0157]** Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirr-Pflegemittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, dass das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme in ein separates Kompartiment einzuführen und diese dann auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

**[0158]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material eines flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorpflegegangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

**[0159]** Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Hohlkörper-Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, dass das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zu Gute kommt.

**[0160]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw.

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

**[0161]** Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl<sub>2</sub> in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

**[0162]** Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bevorzugt aber unter 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 3 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0163]** Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 5 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

**[0164]** Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

**[0165]** Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

**[0166]** Optische Aufheller (sogenannte "Weißtöner") können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

**[0167]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

**[0168]** Werden die erfindungsgemäßen Mittel als Mittel für das maschinelle Geschirrspülen konfektioniert, so können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, dass das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so dass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind. Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfasst üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so dass in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem Geschirr zu verhindern.

**[0169]** Die erfindungsgemäßen Mittel können als "normale" Reiniger formuliert werden, welche zusammen mit handelsüblichen Ergänzungsmitteln (Klarspüler, Regeneriersalz) eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil kann aber mit den erfindungsgemäßen Produkten auf die zusätzliche Dosierung von Klarspülmitteln verzichtet werden. Diese sogenannten "2in1"-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab.

**[0170]** Selbst beim Einsatz von "2in1"-Produkten sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muss. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluss an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

**[0171]** Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen.

**[0172]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können dem erfindungsgemäßen Mittel auch ungesättigte Carbonsäuren der Formel VI als Monomer zugesetzt werden,



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<sup>4</sup> steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

**[0173]** Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel VI 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.

**[0174]** Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VII bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H - $CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - $NH_2$ , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-

**[0175]** Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIa, VIIb und/oder VIIc,



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

**[0176]** Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- in Formel VIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- in Formel VIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- in Formel VIIb), Allylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel VIIa), Methallylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel VIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel XVIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel VIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel VIIb), Styrolsulfonsäure (X = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in Formel VIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel VIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel VIIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel VIIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>- in Formel VIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

**[0177]** Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Grupp iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

**[0178]** Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI.



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> 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<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VII

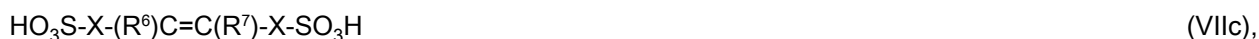


in der R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -H - $CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - $NH_2$ , -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  und  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

**[0179]** Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

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



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

**[0180]** Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen 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.

**[0181]** So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII



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

**[0182]** 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 in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



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

**[0183]** Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel X



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



araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI

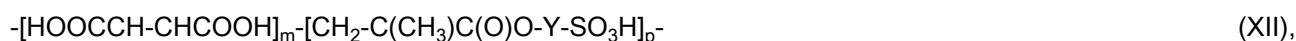


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen,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

**[0184]** 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 Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI

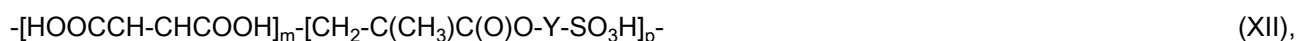


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



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

**[0185]** Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln VII und/oder VIII und/oder IX und/oder X und/oder XI und/oder XII



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

**[0186]** 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. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0187]** Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln 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.

**[0188]** 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.

**[0189]** Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

**[0190]** Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, dass sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0, 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

**[0191]** Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan<sup>®</sup> PA15 bzw. Sokalan<sup>®</sup> PA25 (BASF) erhältlich.

**[0192]** Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Weichspüler oder Waschzusatzmittel konfektioniert werden. Je nach gewünschtem Verwendungszweck können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Weichspülerzusammensetzungen für die Spülbadavivage sind im Stand der Technik breit beschrieben. Üblicherweise enthalten diese Zusammensetzungen als Aktivsubstanz eine kationische quartäre Ammoniumverbindung, die in Wasser dispergiert wird. Je nach Gehalt der fertigen Weichmacherzusammensetzung an Aktivsubstanz spricht man von verdünnten, anwendungsfertigen Produkten (Aktivsubstanzgehalte unter 7 Gew.-%) oder sogenannten Konzentraten (Aktivsubstanzgehalt über 7 Gew.-%). Wegen des geringeren Volumens und den damit gleichzeitig verringerten Verpackungs- und Transportkosten besitzen die Textilweichmacherkonzentrate Vorteile aus ökologischer Sicht und haben sich im Markt mehr und mehr durchgesetzt. Aufgrund der Einarbeitung von kationischen Verbindungen, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen übliche Weichspülerzusammensetzungen in Form von Dispersionen vor, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und sind nicht durchscheinend. Aus Gründen der Produktästhetik kann es aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher durchscheinende, klare Weichspüler zur Verfügung zu stellen, die sich optisch von den bekannten Produkten abheben.

**[0193]** Als textilweichmachende Aktivsubstanz enthalten erfindungsgemäße portionierte Weichspüler vorzugsweise kationische Tenside, die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden (Formeln XII, XIII und XIV). Besonders bevorzugt enthalten erfindungsgemäße "WeichPflege-Portionen" sogenannte Esterquats. Während es eine Vielzahl möglicher Verbindungen aus dieser Substanzklasse gibt, werden erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug Esterquats eingesetzt, die sich durch Umsetzung von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung des Reaktionsproduktes und Quaternierung in an sich bekannter Weise herstellen lassen, wie es in der DE 195 39 846 beschrieben ist.

**[0194]** Die auf diese Weise hergestellten Esterquats eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung erfindungsgemäßer Portionen, die als Weichspüler eingesetzt werden können. Da je nach Wahl des Trialkanolamins, der Fettsäuren und der Dicarbonsäuren sowie des Quaternierungsmittels eine Vielzahl geeigneter Produkte hergestellt und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden kann, ist eine Beschreibung der erfindungsgemäß vorzugsweise einzusetzenden Esterquats über ihren Herstellungsweg präziser als die Angabe einer allgemeinen Formel.

**[0195]** Die genannten Komponenten, die miteinander zu den vorzugsweise einzusetzenden Esterquats reagieren, können in variierenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorlie-

genden Erfindung sind portionierte Weichspüler bevorzugt, in denen ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Triethanolamin, so dass weitere bevorzugte portionierte Weichspüler der vorliegenden Erfindung ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

**[0196]** Als Fettsäuren können im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren verwendet werden. Dabei kann im Reaktionsgemisch als Fettsäure durchaus auch eine bei Raumtemperatur nicht-feste, d. h. pastöse bis flüssige, Fettsäure eingesetzt werden.

**[0197]** Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

**[0198]** So lassen sich in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Esterquats für die erfindungsgemäßen klaren wässrigen Weichspüler beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinensäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

**[0199]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fettsäuren der Formel XIII im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats bevorzugt, so dass bevorzugte portionierte Weichspüler ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel XIII,



in der R<sup>1</sup>-CO- für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

**[0200]** Als Dicarbonsäuren, die sich zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Esterquats eignen, kommen vor allem gesättigte oder ein- bzw. mehrfach ungesättigte  $\alpha,\beta$ -Dicarbonsäuren in Betracht. Beispielhaft seien hier die gesättigten Spezies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- und Dodecansäure, Brasylsäure, Tetra- und Pentadecansäure, Thapisäure sowie Hepta-, Octa- und Nonadecansäure, Eicosan- und Heneicosansäure sowie Phellogensäure genannt. Vorzugsweise im Reaktionsgemisch eingesetzt werden dabei Dicarbonsäuren, die der allgemeinen Formel XXIII folgen, so dass portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, die ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel XIV,



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

**[0201]** Unter der Vielzahl der herstellbaren und erfindungsgemäß einsetzbaren Esterquats haben sich wiederum solche besonders bewährt, in denen das Alkanolamin Triethanolamin und die Dicarbonsäure Adipinsäure

ist. Somit sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel besonders bevorzugt, die ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können – unabhängig davon, ob sie als Textilwaschmittel, Waschlösungsmittel oder Weichspüler formuliert werden – auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit "Anti-Grau-Formel", Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duftfreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffrischende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamididen, -alkylolesteren,

-alkyloamididen oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

**[0202]** Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

**[0203]** Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

**[0204]** Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-)dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

**[0205]** Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

**[0206]** Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

**[0207]** Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Wandung des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers oder der Kompartimentierungs-Einrichtung beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Hohlkörper oder Teile solcher Hohlkörper durch Kinder verhindern können.

**[0208]** Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

**[0209]** Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, dass sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0210]** Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion.

**[0211]** Die Duftstoffe können direkt in die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder pflegeaktive(n) Zubereitung(en) eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft von Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

**[0212]** Die erfindungsgemäßen Mittel werden als Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel verwendet.

**[0213]** Die erfindungsgemäßen Mittel können je nach Anwendungszweck anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Duftstoffe, schmutzabweisende Stoffe, Anti-Knitter-Stoffe, antibakterielle Stoffe, Farbschutzstoffe, Verfärbungsinhibitoren, Vitamine, Schichtsilikate, geruchskomplexierende Substanzen, Klarspüler, Schauminhibitoren, Schäumungsmittel, Konservierungsmittel und/oder Hilfsmittel aufweisen.

**[0214]** Erfindungsgemäße Formkörper enthaltende Mittel können, je nach Zusammensetzung, als Waschmittel, Reinigungsmittel und/oder Pflegemittel verwendet werden. Formkörper lassen sich generell so herstellen, indem man wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz und wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung mischt und in einem weiteren Schritt aus der Mischung den Formkörper formt, wobei vorzugsweise Kugeln, Kapseln, Folien, Partikel und/oder Agglomerate ausgebildet werden, insbesondere mittels Extrusion und/oder unter der Einwirkung von Wärme.

**[0215]** Die Herstellung kugelförmiger/tropfenförmiger Formkörper umfasst die Schritte:

- Mischen wenigstens eines thermoplastischen, wasserlöslichen Polymers, wenigstens eines ionischen das Polymer nicht komplexierenden Salzes und wenigstens einer mindestens zwei anionische Gruppen enthaltenden Verbindung
- Verdünnen der Mischung mit Wasser,
- Vertropfen der Mischung in ein wässriges alkalisches Sammelbad,
- Entfernen und Trocknen der mittels Vertropfung erhaltenden Formkörper.

**[0216]** Folien lassen sich herstellen, indem man wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz und wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung mischt und durch Vergießen eine Folie erzeugt, optional lassen sich aus der Folie, beispielsweise mittels Stanzen, Formkörper mit beliebigen äußeren Konturen, wie Sterne und dergleichen, herstellen.

**[0217]** Die Formkörper können nicht nur in flüssigen Formulierungen bzw. Mitteln eingesetzt werden, sondern die Formkörper, beispielsweise extrudierte Partikel, können durchaus auch Pulvern beigemischt werden und somit bei solchen Mitteln zu einer kontrollierten bzw. zeitlich verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen führen.

**[0218]** Die nachfolgende Tabelle I gibt allgemein die Konzentrationen der die Matrix bildenden Materialien für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Formkörpers sowie die Trockentemperatur und die Verarbeitungstemperatur im Extruder an.

Tabelle I

		Formkörperherstellung	
	Materialien	Konzentration	Bevorzugter Konzentrationsbereich
1	Konzentration Polyvinylalkohol	0,1–1000 g/l	100–600 g/l
2	Zugabe nichtvernetzendes Salz	0,1–1000 g/l	10–400 g/l
3	Zugabe partiell vernetzender Farbstoff	0,001–100 g/l	0,01–1 g/l
4	Zusatz Hilfsstoff (Talkum)	0,1–1000 g/l	100–600 g/l
5	Zusatz Wirkstoff	0,1–600 g/l	1–600 g/l
6	Trockentemperatur	0–100°C	20–60°C
7	Verarbeitungstemperatur im Extruder	70–150°C	80–120°C

**[0219]** Die Mittel lassen sich allgemein herstellen, indem man erfindungsgemäße Formkörper dem Mittel zusetzt.

**[0220]** Die Mittel enthaltenden Formkörper sind in einer 20%igen gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung bei 40°C nach  $\geq 10$  Tagen, vorzugsweise  $\geq 20$  Tagen, noch bevorzugter  $\geq 30$  Tagen, im Wesentlichen formstabil. Es hat sich gezeigt, dass die Formkörper in den vorstehenden Mitteln in einer 20%igen gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung bei Raumtemperatur von 23°C  $\geq 1$  Monat, vorzugsweise  $\geq 2$  Monate, insbesondere  $\geq 3$  Monate und besonders bevorzugt  $\geq 6$  Monate im Wesentlichen formstabil sind.

**[0221]** Der oder die Mittel enthaltenden Formkörper sind insbesondere in einem Universalwaschmittelgel pH 8 und einer Viskosität von 400 mPas, enthaltend 44 Gew.-% Wasser, 25 Gew.-% Niotensid, 7 Gew.-% Anionentensid, 8 Gew.-% Seife, 3 Gew.-% NaOH, 1 Gew.-% Citronensäure, 1 Gew.-% Borsäure, 9 Gew.-% Glycerin und insgesamt 2 Gew.-% Enzyme, Parfüm, Entschäumer und Farbstoff, wobei die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht des Universalwaschmittelgel ohne Formkörper bezogen ist, bei 40°C nach  $\geq 10$  Tagen, vorzugsweise  $\geq 20$  Tagen, noch bevorzugter  $\geq 30$  Tagen, im Wesentlichen formstabil.

**[0222]** Im Wesentlichen formstabil bedeutet im Sinne dieser Erfindung, dass bei einer Testdauer von 30 Tagen und 40°C ein fester, kugelförmiger Formkörper mit einem Durchmesser von 2 mm (Anfangszustand), einen Durchmesser von zwischen 2 mm und 2,3 mm aufweist (Endzustand). Der gegebenenfalls leicht gequollene kugelförmige Formkörper kann etwas verformbar sein.

**[0223]** Die Mittel enthaltenden Formkörper der vorliegenden Erfindung sind besonders bevorzugt Konzentrate die vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden.

**[0224]** Wässrige Mittel enthaltende Formkörper liegen vorzugsweise in einer  $\geq 10\%$ igen gesättigten, weiter bevorzugt  $\geq 15$  Gew.-%, und am meisten bevorzugt  $\geq 20\%$ igen mit Salz gesättigten Lösung vor, wobei das Salz vorzugsweise ein Alkali- und/oder Erdalkali-Salz ist.

**[0225]** Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele 1 bis 10 näher erläutert.

#### Beispiel 1

**[0226]** Es wurde eine wässrige Lösung von 40% Polyvinylalkohol (Erkol 05/140 mit einem Verseifungsgrad von ca. 87%) und 7% NaCl sowie 0,01% bi-ionischen Farbstoff Kongorot hergestellt. Zu 100 g der Lösung wurden 10 g Talkum und 12 g einer Mischung aus 8 g Zeolith, der mit 4 g Parfümöl imprägniert wurde, gegeben. Die Masse wurde mit einem Mixer homogenisiert.

#### Beispiel 2

**[0227]** Die nach Beispiel 1 erhaltene Mischung wurde zu einem thermoplastischen Material getrocknet und dieses dann mit Hilfe eines Extruders zu einem Strang verarbeitet. Der Strang wurde in Pellets geschnitten, diese wurden verrundet. Die erhaltenen roten Kugeln von 0,2–4 mm Durchmesser wurden in einer Konzentration von 0,3–10 Gew.-% in das Flüssigwaschmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels ohne rote Kugeln, gegeben. Sie sind dort über Monate lagerstabil und optisch gut sichtbar. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sie sich innerhalb von 30 Minuten bei 20°C oder 15 min bei 40°C auf und setzen den eingeschlossenen Duftstoff frei.

#### Beispiel 3

**[0228]** Die nach Beispiel 1 erhaltene Mischung wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und dann in ein Sammelbad vertropft, das aus einer wässrigen Lösung von 0,5% NaOH und 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  besteht. Die erhaltenen roten Kugeln wurden getrocknet und dann in einer Konzentration von 0,3–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels ohne rote Kugeln, in das Flüssigwaschmittel gegeben. Sie sind dort über Monate lagerstabil. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sie sich innerhalb von 30 Minuten bei 20°C oder 15 min bei 40°C auf und setzen den eingeschlossenen Duftstoff frei.

#### Beispiel 4

**[0229]** Aus der nach Beispiel 1 erhaltenen Mischung wurde durch Vergießen eine Folie von 2 mm Dicke hergestellt und daraus Sternchen ausgestanzt. Die erhaltenen roten Sternchen werden in einer Konzentration von 0,3–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels ohne rote Sternchen, gegeben. Sie sind dort über Monate lagerstabil. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sie sich innerhalb von 30 Minuten bei 20°C oder 15 min bei 40°C auf und setzen den eingeschlossenen Duftstoff frei.

#### Beispiele 5 und 6

**[0230]** Wie Beispiel 1, mit der Ausnahme das statt des Farbstoffes Kongorot der bi-ionische Farbstoff Trypanblau (Direct Blue 14) – Beispiel 5 – oder der bi-ionische Farbstoff Chicagoblau (Direct Blue 1) – Beispiel 6 – verwendet. Auch diese Mischungen liefern nach Extrusion und Verrundung blaugefärbte, kugelförmige Formkörper von 0,2–1 mm Durchmesser, die in Flüssigwaschmitteln in einer Konzentration von 0,3–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels ohne blaue Kugeln, stabil sind, deren Farbe nicht ausblutet und die sich in der Waschanwendung rückstandsfrei lösen. Solche Formkörper sind dort über Monate lagerstabil und optisch gut sichtbar. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sich die kugelförmige Formkörper innerhalb von 10 Minuten bei 20°C oder 5 min bei 40°C auf und setzen das eingeschlossene Material frei.

#### Beispiel 7

**[0231]** Es wurde eine wässrige Lösung von 40% Polyvinylalkohol (Erkol 05/140 mit einem Verseifungsgrad von ca. 87%) und 7% NaCl sowie 0,01% Farbstoff Kongorot hergestellt.

## Beispiel 8

[0232] Die nach Beispiel 7 erhaltene Mischung wurde mittels einer Sprühpistole auf ein sich in einer rotierenden Stahltonne befindliches Granulat aus Soda, Tensiden und Granulierhilfsstoffen (MP-Rohextrudat) aufgesprüht, bis sich ein homogener, rot gefärbter Film auf dem Granulat gebildet hatte. Nach dem Trocknen des Films wurden rotgefärbte Pellets von 0,2–4 mm Durchmesser erhalten, die in einer Konzentration von 0,3–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flüssigwaschmittels ohne rotgefärbte Pellets, gegeben wurden. Die Pellets sind dort über Monate lagerstabil und optisch gut sichtbar. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sie sich innerhalb von 10 Minuten bei 20°C oder 5 min bei 40°C auf und setzen das eingeschlossene Material frei.

## Beispiel 9

[0233] Es wurde eine wässrige Lösung von 40% Polyvinylalkohol (Erkol 05/140 mit einem Verseifungsgrad von ca. 87%) und 12% Harnstoff sowie 0,01% Farbstoff Direct Blue 1 hergestellt. Zu 100 g der Lösung werden 10 g Talkum und 8 g Polypropylenglycol PPG-9 gegeben. Die Masse wird mit einem Mixer homogenisiert.

## Beispiel 10

[0234] Die nach Beispiel 9 erhaltene Mischung wurde zu einem thermoplastischen Material getrocknet und dieses dann mit Hilfe eines Extruders zu einem Strang verarbeitet. Der Strang wird in Pellets geschnitten, diese werden verrundet. Die erhaltenen blauen Kugeln von 0,2–1 mm Durchmesser werden in einer Konzentration von 0,3–5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Handgeschirrspülmittels ohne rote Kugeln, in ein Handgeschirrspülmittel gegeben. Die roten Kugeln sind dort über Monate lagerstabil und optisch gut sichtbar. Bei Verdünnung auf Anwendungskonzentration lösen sie sich innerhalb von 8 Minuten bei 20°C oder 3 min bei 40°C auf und setzen den eingeschlossenen Aktivstoff frei.

## Patentansprüche

1. Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Formulierung mit zusätzlichen unverträglichen, diffundierenden, migrierenden und/oder schlierenbildenden Bestandteilen enthaltender Formkörper mit erhöhter Lagerstabilität, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper und/oder dessen äußere Formkörperhülle umfasst:

- wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere;
- wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz; und
- wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung, wobei die wenigstens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung das wasserlösliche Polymer reversibel komplexiert; wobei der Formkörper als feste Phase in einem Mehrphasensystem mit mindestens einer weiteren festen, flüssigen und/oder gelförmigen Phase vorliegt und die in dem Formkörper enthaltene Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von  $\leq 5$  min überwiegend oder vollständig freigesetzt wird.

2. Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper und/oder dessen äußere Formkörperhülle weiterhin wenigstens eine Trägersubstanz und/oder wenigstens ein Extrudierhilfsmittel umfasst.

3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die den Formkörper enthaltende Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittelformulierung, bevorzugt wenigstens eine Phase der Formulierung, einen Wassergehalt  $> 0$  bis  $\leq 88$  Gew.-%, vorzugsweise  $\leq 50$  Gew.-%, weiter bevorzugt  $\leq 20$  Gew.-% und noch bevorzugter  $\leq 12$  Gew.-%, aufweist.

4. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens zwei anionische Gruppen aufweisende Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Farbstoffe, insbesondere bi-ionische Farbstoffe, vorzugsweise Kongorot, Trypan Blau, Chicagoblau; Makroanionen; Schichtsilikate vorzugsweise Montmorillonit, Metaphosphate; und/oder Polyanionen, vorzugsweise Polystyrolsulfonat, Carboxymethylcellulose und/oder Polyacrylate.



5. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens zwei anionischen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $RCONR^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_3OR^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_3^{2-}$  und/oder  $RSO_3^-$ , und besonders bevorzugt  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $RSO_3^-$  und/oder  $CF_3SO_3^-$ , und noch bevorzugter  $SO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , wobei R ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylen, Cycloalkyl, Aryl, Arylen oder Heteroaryl.

6. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nicht komplexierende Salz ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Alkali- und/oder Erdalkali-Salze, vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide, weiter bevorzugt Alkali- und/oder Erdalkalisulfate, -nitrate, -phosphate, -carboxylate, -hydroxide, -borate, -acetate, -phosphate, -silikate, -formiate, -percarbonate, und/oder -perborate.

7. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gewichtsgehalt des wasserlöslichen Polymers, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers, 10–95 Gew.-%, vorzugsweise 20–75 Gew.-% und bevorzugt 30–60 Gew.-% beträgt.

8. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gewichtsgehalt des nicht komplexierenden Salzes, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers, 1–50 Gew.-%, vorzugsweise 1–30 Gew.-% und bevorzugt 2–20 Gew.-% beträgt.

9. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gewichtsgehalt der mindestens zwei anionische Gruppen enthaltenden Verbindung, bezogen auf den Gesamtgewichtsgehalt des Formkörpers, 0,001–10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–5 Gew.-% und bevorzugt 0,05–2 Gew.-% beträgt.

10. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komplexbildungskonstante des aus dem wasserlöslichen Polymer und der mindestens zwei anionische Gruppen enthaltenden Verbindung gebildeten reversiblen Komplexes einen Wert im Bereich von  $10-10^{60}$ , vorzugsweise  $100-10^{30}$  und bevorzugt  $10^3-10^{15}$  aufweist.

11. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem wasserlöslichen Polymer zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sind.

12. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wasserlösliche Polymer 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.

13. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wasserlösliche Polymer einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000  $g\text{mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000  $g\text{mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000  $g\text{mol}^{-1}$  und insbesondere von 13.000 bis 70.000  $g\text{mol}^{-1}$  liegt.

14. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper und/oder die äußere Hülle des Formkörpers wasserlösliches Polymer in Mengen von  $\geq 50$  Gew.-%, vorzugsweise von  $\geq 70$  Gew.-%, besonders bevorzugt von  $\geq 80$  Gew.-% und insbesondere von  $\geq 90$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers und/oder der äußeren Hülle, enthält.

15. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wasserlösliche Polymer Weichmacher in Mengen von mindestens  $\geq 1$  Gew.-%, vorzugsweise von  $\geq 10$  Gew.-%, besonders bevorzugt von  $\geq 20$  Gew.-% und insbesondere von  $\geq 30$  Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen Polymers des Formkörpers, enthält.

16. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper eine Kugel-, Kapsel-, Folien-, Partikel- und/oder Agglomerat-Form aufweist.

17. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung wasch-, pflege- und/oder reinigungsaktive Substanzen enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, Builder-

substanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Co-builder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Hilfsmittel, Duftstoffe, schmutzabweisende Stoffe, Anti-Knitter-Stoffe, antibakterielle Stoffe, Farbschutzstoffe, Verfärbungsinhibitoren, Vitamine, Schichtsilikate, geruchskomplexierende Substanzen und/oder Klarspüler.

18. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reversibel komplexiertes, wasserlösliches Polymer aufweisende äußere Formkörperhülle eine Wandstärke von zwischen 0,01–5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06–2 mm, bevorzugt von zwischen 0,0–1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08–1,2 mm, noch bevorzugt von zwischen 0,09–1 mm und am meisten bevorzugt, von zwischen 0,1–0,6 mm, aufweist.

19. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in dem Formkörper enthaltene Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Formulierung in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von  $\leq 3$  min, bevorzugt innerhalb von  $\leq 1$  min, überwiegend oder vollständig freigesetzt wird.

20. Formkörper nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper in einem flüssigen Medium, das vor Gebrauch mit Wasser verdünnt wird, vorliegt, wobei das flüssige Medium vorzugsweise eine Lösung mit einem Wasseranteil von zwischen 0–88 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Mediums, oder ein Gel ist.

21. Formkörper nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Medium eine Viskosität von zwischen 10–100000 mPas (bei  $100 \text{ s}^{-1}$ ), vorzugsweise von zwischen 100–50000 mPas (bei  $100 \text{ s}^{-1}$ ) und besonders bevorzugt von zwischen 200–20000 mPas (bei  $100 \text{ s}^{-1}$ ) aufweist.

22. Verfahren zur Herstellung von Formkörper(n) nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wenigstens ein thermoplastisches, wasserlösliches Polymer, wenigstens ein ionisches das Polymer nicht komplexierendes Salz und wenigstens eine mindestens zwei anionische Gruppen enthaltende Verbindung mischt und in einem weiteren Schritt aus der Mischung den Formkörper formt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei Kugeln, Kapseln, Folien, Partikel und/oder Agglomerate ausgebildet werden, insbesondere mittels Extrusion und/oder unter der Einwirkung von Wärme.

Es folgen keine Zeichnungen