



(10) **DE 10 2014 223 360 A1** 2016.05.19

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 223 360.7**

(22) Anmeldetag: **17.11.2014**

(43) Offenlegungstag: **19.05.2016**

(51) Int Cl.: **C11D 3/395 (2006.01)**

**C11D 17/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Dreja, Michael, Dr., 41469 Neuss, DE; Häzelt,  
André, 40591 Düsseldorf, DE; Weide, Mirko, Dr.,  
40223 Düsseldorf, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Wasserlöslich umhülltes Portionswaschmittel**

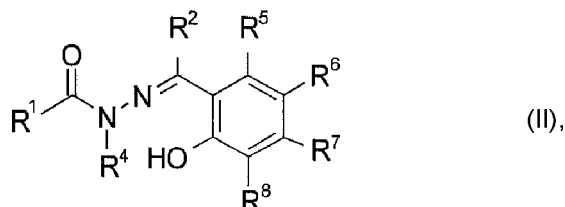
(57) Zusammenfassung: Portionierte Waschmittel, die in einer wasserlöslichen Umhüllung vorliegen, enthalten eine Kombination aus peroxidischem Bleichmittel und bleichverstärkendem Wirkstoff aus der Substanzklasse der Acylhydrazone.



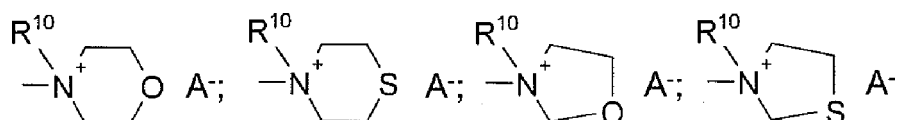
**[0007]** Die Acylhydrazone können in E- oder Z-Konfiguration vorliegen; wenn R<sup>2</sup> Wasserstoff ist, kann die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer ihrer tautomeren Formen oder als Mischung aus diesen vorliegen.

**[0008]** In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R<sup>2</sup> vorzugsweise Wasserstoff. R<sup>1</sup> und/oder R<sup>3</sup> ist vorzugsweise eine mit einer elektronenziehenden Gruppe substituierte Methyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe. R<sup>4</sup> ist vorzugsweise Wasserstoff. Als elektronenziehende Gruppe kommt vorzugsweise eine Ammoniumgruppe in Frage, die gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen trägt oder unter Einschluss des eine Alkylgruppe tragenden N-Atoms als gegebenenfalls weitere Heteroatome tragende Heterocyloalkylgruppe ausgebildet ist.

**[0009]** Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Acylhydrazone gehören solche der allgemeinen Formel (II),



in der R<sup>1</sup> für eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R<sup>10</sup> für Wasserstoff oder eine C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkylgruppe und A<sup>-</sup> für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht,

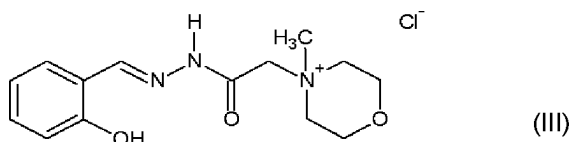
R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für R<sup>1</sup>, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, eine Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C<sub>1-4</sub>-alkyl- oder C<sub>2-4</sub>-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>1-28</sub>-Alkoxy-, Phenoxy-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C<sub>1-4</sub>-alkyl- oder C<sub>2-4</sub>-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthylaminogruppen, oder

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR<sup>10</sup>- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C<sub>1-6</sub>-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

**[0010]** Das Anion A<sup>-</sup> ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

**[0011]** Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazone der Formel (III),



**[0012]** Die Acylhydrazone werden vorzugsweise in partikulärer Form eingesetzt, wobei sie mit Hilfe von im Prinzip üblichen Verfahren mit Hilfe von im Prinzip üblichen Konfektionierungsmitteln wie Trägermaterialien und Beschichtungsmitteln in eine gewünschte Teilchenform überführt werden können. Vorzugsweise weisen Acylhydrazone-Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 10 µm bis 5000 µm, insbesondere von 50 µm bis 1000 µm und/oder eine Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> bis 4,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere von 0,91 g/cm<sup>3</sup> bis 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf.

In erfindungsgemäßen Mitteln sind vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Acylhydrazon enthalten.

**[0013]** Als geeignete peroxidische Bleichmittel kommen insbesondere organische Persäuren oder persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Diacylperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Einsatzbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Alkaliperborat, Alkalipercarbonat und/oder Alkalipersilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie  $H_2O_2$ -Harnstoffaddukte, sowie Mischungen aus diesen in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid eingesetzt. Ein in im Rahmen der Erfindung einsetzbares Waschmittel enthält peroxidisches Bleichmittel in Mengen von vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% oder alternativ von 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei Natriumpercarbonat das besonders bevorzugte peroxidische Bleichmittel ist. Vorzugsweise weisen peroxidische Bleichmittel-Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 10  $\mu m$  bis 5000  $\mu m$ , insbesondere von 50  $\mu m$  bis 1000  $\mu m$  und/oder eine Dichte von 0,85  $g/cm^3$  bis 4,9  $g/cm^3$ , insbesondere von 0,91  $g/cm^3$  bis 2,7  $g/cm^3$  auf.

**[0014]** Eine Portion ist eine eigenständige Dosiereinheit mit mindestens einer Kammer, in der zu dosierendes Gut enthalten ist. Eine Kammer ist ein durch Wandungen (zum Beispiel durch eine Folie) abgegrenzter Raum, welcher auch ohne das zu dosierende Gut (gegebenenfalls unter Veränderung seiner Form) existieren kann. Bei einer Oberflächenbeschichtung oder einer Schicht einer Oberflächenbeschichtung handelt es sich somit nicht um eine Umhüllung gemäß der vorliegenden Erfindung.

**[0015]** Die Wandungen der Kammer sind aus einem wasserlöslichen Material. Die Wasserlöslichkeit des Materials kann mit Hilfe eines in einem quadratischen Rahmen (Kantenlänge auf der Innenseite: 20 mm) fixierten quadratischen Films des besagten Materials (Film: 22  $\times$  22 mm mit einer Dicke von 76  $\mu m$ ) nach dem folgenden Messprotokoll bestimmt werden. Besagter gerahmter Film wird in 800 ml auf 20 °C temperiertes, destilliertes Wasser in einem 1 Liter Becherglas mit kreisförmiger Bodenfläche (Fa. Schott, Mainz, Becherglas 1000 ml, niedrige Form) eingetaucht, so dass die Fläche des eingespannten Films im rechten Winkel zur Bodenfläche des Becherglases angeordnet ist, die Oberkante des Rahmens 1 cm unter der Wasseroberfläche ist und die Unterkante des Rahmens parallel zur Bodenfläche des Becherglases derart ausgerichtet ist, dass die Unterkante des Rahmens entlang des Radius der Bodenfläche des Becherglases verläuft und die Mitte der Unterkante des Rahmens über der Mitte des Radius des Becherglasbodens angeordnet ist. Das Material löst sich unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetrührer 300 rpm, Rührstab: 5 cm lang) innerhalb von 600 Sekunden derart auf, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Partikel mehr sichtbar sind.

**[0016]** Die Wandungen der Kammern und damit die wasserlöslichen Umhüllungen der erfindungsgemäßen Waschmittel werden vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet. Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegels oder durch Warmformverfahren hergestellt werden.

**[0017]** Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

**[0018]** Das wasserlösliche Folienmaterial wird vorzugsweise ausgewählt aus Polymeren oder Polymergemischen. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen von wasserlöslichem Folienmaterial gebildet werden. Die wasserlöslichen Folienmaterialien der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, können gleich oder unterschiedlich sein.

**[0019]** Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält; besonders bevorzugt besteht sie aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholcopolymer.

**[0020]** Wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis

1.000.000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0021]** Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung 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-% ausmacht.

**[0022]** Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeigneten Folienmaterial können zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein. Auch die Copolymerisation von solchen Polymeren zugrundeliegenden Monomeren, einzeln oder in Mischungen aus zweien oder mehreren, mit Vinylacetat ist möglich.

**[0023]** Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus; unter den Estern sind C<sub>1-4</sub>-Alkylester oder -Hydroxyalkylester bevorzugt. Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol als weitere Monomere ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren. Geeignete Dicarbonsäure sind beispielsweise Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure besonders bevorzugt ist.

**[0024]** Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

**[0025]** Die Waschmittelportion, umfassend das Waschmittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Die wasserlöslichen Umhüllungen mit einer Kammer können eine im Wesentlichen formstabile kugel-, rotationsellipsoid-, würfel-, quader- oder kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen. Das Waschmittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein.

**[0026]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist die wasserlösliche Umhüllung zwei Kammern auf. In dieser Ausführungsform können beide Kammern jeweils eine feste Teilzusammensetzung oder jeweils eine flüssige Teilzusammensetzung enthalten, oder die erste Kammer enthält eine flüssige und die zweite Kammer eine feste Teilzusammensetzung.

**[0027]** Die Anteile der Waschmittelzusammensetzungen, die in den unterschiedlichen Kammern einer wasserlöslichen Umhüllung mit zwei oder mehr Kammern enthalten sind, können dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Vorzugsweise weisen die Mittel in einer wasserlöslichen Umhüllung mit mindestens zwei Kammern jedoch Teilzusammensetzungen auf, die sich mindestens in einem Inhaltsstoff und/oder in dem Gehalt mindestens eines Inhaltsstoffes unterscheiden. Vorzugsweise weist eine Teilzusammensetzung solcher erfindungsgemäßer Mittel Acylhydrazon auf und eine getrennt davon vorliegende weitere Teilzusammensetzung weist peroxidisches Bleichmittel auf, wobei dann die erstgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein peroxidisches Bleichmittel und die zweitgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein Acylhydrazon aufweist. Vorzugsweise weist die Teilzusammensetzung, in der sich das Acylhydrazon befindet, einen pH-Wert bis zu pH 7, insbesondere von pH 2 bis pH 4, und die Teilzusammensetzung, in der sich das peroxidische Bleichmittel befindet, einen pH-Wert von über pH 7, insbesondere von pH 9 bis pH 12, auf; sofern es sich bei den Teilzusammensetzungen nicht um wasserhaltige Flüssigkeiten handelt, wird der pH-Wert in wässrigen Lösungen von 0,5 g/l der jeweiligen Teilzusammensetzung bestimmt, ansonsten in der wasserhaltigen Flüssigkeit als solcher.

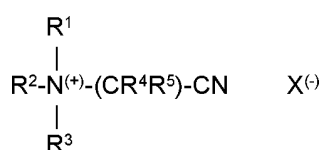
**[0028]** Das Waschmittel ist portionsweise in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt, so dass der Anwender für eine Waschanwendung eine oder gewünschtenfalls mehrere, vorzugsweise eine, der Portionen in die Waschmaschine, insbesondere deren Einspülkammer, oder in ein Behältnis zur Durchführung eines Handwaschverfahrens geben kann. Derartige Portionspackungen erfüllen den Wunsch des Verbrauchers nach vereinfachter Dosierung. Nach Zugabe von Wasser löst sich das Umhüllungsmaterial auf, so dass die Waschmittelinhaltsstoffe freigesetzt werden und in der Waschflotte ihre Wirkung entfalten können. Vorzugsweise wiegt

eine wasserlöslich umhüllte Portion 10 g bis 35 g, insbesondere 12 g bis 28 g und besonders bevorzugt 12 g bis 15 g, wobei auf den in der Gewichtsangabe enthaltenen Anteil der wasserlöslichen Umhüllung 0,3 g bis 2, 5 g, insbesondere 0,7 g bis 1,2 g entfallen.

**[0029]** Zusätzlich zu Acylhydrazon und peroxidischem Bleichmittel kann das Waschmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Mittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Waschmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, anionischen Tenside, Gerüststoffe, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, nicht-wässrigen Lösungsmittel, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Haut-pflegende Wirkstoffe, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

**[0030]** Als zusätzlich zu dem Acylhydrazon bleichaktivierende, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Di-acetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetyl-fruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

**[0031]** Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, oder an deren Stelle können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>1,24</sub>-Alkyl- oder C<sub>2-24</sub>-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN und -N<sup>(+)</sup>-CH<sub>2</sub>-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C<sub>1,24</sub>-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -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>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C<sub>9-15</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, den C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfaten, den C<sub>8-22</sub>-Carbonsäure-methylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Perimidsäuren bildende Bleichaktivatoren sind vorzugsweise in Mengen von über 0 Gew.-% (beispielsweise 0,01 Gew.-%) bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% in im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Waschmitteln vorhanden. Vorzugsweise weisen Bleichaktivator-Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 10 µm bis 5000 µm,

insbesondere von 50 µm bis 1000 µm und/oder eine Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> bis 4,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere von 0,91 g/cm<sup>3</sup> bis 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf. Falls das Waschmittel aus mehreren in einer wasserlöslichen Umhüllung mit zwei oder mehr Kammern enthaltenen Teilzusammensetzungen besteht, kann der unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure oder Perimidsäure bildende Bleichaktivator in der das Acylhydrazon enthaltenden Teilzusammensetzung oder vorzugsweise in der in diesem Fall aus teilchenförmigen Bestandteilen bestehenden, das peroxidische Bleichmittel enthaltenden Teilzusammensetzung enthalten sein.

**[0032]** Die zusätzliche Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolyl-methyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder µ<sub>1</sub>-O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diamino-cyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diamino-cyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hex-ammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co-O-O-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>4</sub>. Die Leistung der Acylhydrazone kann gegebenenfalls durch die Anwesenheit von Mangan-, Titan-, Cobalt-, Nickel- oder Kupferionen, vorzugsweise Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV), Co(I)-(II)-(III), Ni(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV) und besonders bevorzugt solchen ausgewählt aus Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(I)-(II)-(III)-(IV) und Co(I)-(II)-(III), weiter verstärkt werden; gewünschtenfalls kann das Acylhydrazon auch in Form von Komplexverbindungen der genannten Metallzentralatome mit Liganden der allgemeinen Formel (I) und insbesondere der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Ein bleichverstärkender Komplex, der einen Liganden mit einem Gerüst gemäß Formel (I) oder Formel (II) aufweist, kann den entsprechenden Liganden einmal oder auch mehrfach, insbesondere zweimal, aufweisen. Er kann ein- oder gegebenenfalls zwei- oder mehrkernig sein. Er kann außerdem weitere Neutral-, Anion- oder Kationliganden, wie beispielsweise H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, Acetylaceton, Terpyridin, organische Anionen, wie beispielsweise Citrat, Oxalat, Tartrat, Formiat, ein C<sub>2-18</sub>-Carboxylat, ein C<sub>1-18</sub>-Alkylsulfat, insbesondere Methosulfat, oder ein entsprechendes Alkansulfonat, anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, insbesondere Chlorid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Hydroperoxid. Er kann auch verbrückende Liganden, wie beispielsweise Alkylendiamine, aufweisen. Obenge-

nannte komplexbildende Metallionen werden vorzugsweise nicht absichtlich hinzugefügt, sie können aber aus möglichen Quellen für derartige Metallionen, zu denen insbesondere das Leitungswasser, die Waschmaschine selbst, Anhaftungen an Textilien und Anschmutzungen auf den Textilien zu rechnen sind, anwesend sein. Gegebenenfalls kommen auch unabsichtlich mit anderen Waschlösungsmittelinhaltsstoffen eingeschleppte Metallionen in Frage.

**[0033]** Das Waschmittel kann nichtionische Tenside enthalten. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

**[0034]** Als alkoxylierte Fettalkohole werden vorzugsweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear ist. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 4 EO oder 7 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. 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. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem  $C_{16-18}$ -Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Die Menge an nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei die Angabe von Gew.-% hier und im Folgenden jeweils auf das gesamte Waschmittel bezogen ist, sofern nicht anders angegeben.

**[0035]** Das Waschmittel kann an Stelle des nichtionischen Tensids oder bevorzugt zusätzlich ein anionisches Tensid enthalten.

**[0036]** Geeignete anionische Tensid umfassen Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Olefinsulfonsäuresalze,  $C_{12-18}$ -Alkylsulfonsäuresalze, Salze von Schwefelsäuremonoestern mit einem Fettalkohol, eine Fettsäureseifen, Salze von Schwefelsäuremonoestern mit einem ethoxylierten Fettalkohol oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside ist. Von diesen anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Fettsäureseifen und Mischungen daraus besonders bevorzugt.

**[0037]** Der Gehalt an anionischem Tensid beträgt vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

**[0038]** Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei zum Beispiel  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkylsulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch  $C_{12-18}$ -Alkylsulfonate und die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

**[0039]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxo-Alkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt.

**[0040]** Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

**[0041]** Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureseifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.



**[0042]** Die anionischen Tenside einschließlich der Fettsäureseifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält das Waschmittel, insbesondere wenn es in flüssiger Form vorliegt oder flüssige Teilzusammensetzungen aufweist, mit Monoethanolamin neutralisierte Alkylbenzolsulfonsäure, insbesondere C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure, und/oder mit Monoethanolamin neutralisierte Fettsäure.

**[0043]** Die Waschmittel können Wasser enthalten, wobei der Gehalt an Wasser in bevorzugten Ausführungsformen weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 8 Gew.-% beträgt. Falls das Waschmittel aus mehreren Teilzusammensetzungen besteht, ist vorzugsweise auch in jeder Teilzusammensetzung weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 8 Gew.-% Wasser enthalten. Ein Waschmittel kann, insbesondere wenn es in flüssiger, gelförmiger oder pastöser Form vorliegt, wassermischbares Lösungsmittel enthalten. Dazu gehören beispielsweise einwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole und Triole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol und Glycerin, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0044]** Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat.

**[0045]** Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%

eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/ Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

**[0046]** Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen in der oberen Hälfte der genannten Bereiche werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

**[0047]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

**[0048]** Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, 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 sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

**[0049]** Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Bacillus lentus, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas cepacia oder Coprinus cinereus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,002 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehre-

ren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme durchgeführt werden.

**[0050]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

**[0051]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder 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 andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0052]** Die Mittel können gewünschtenfalls einen üblichen Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, der in einer bevorzugten Ausgestaltung ausgewählt wird aus den Polymeren aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder den Copolymeren aus diesen. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 g/mol bis 50 000 g/mol wie auch Polyvinylpyrrolidone mit höheren Molgewichten von beispielsweise bis zu über 1 000 000 g/mol, insbesondere von 1 500 000 g/mol bis 4 000 000 g/mol, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gefropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polyamin-N-Oxid-Polymere und Polyvinylalkohole. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich obengenannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 g/mol bis 60 000 g/mol, insbesondere im Bereich von 25 000 g/mol bis 50 000 g/mol auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 g/mol bis 50 000 g/mol, insbesondere 10 000 g/mol bis 20 000 g/mol bevorzugt. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Waschmittel allerdings frei von derartigen zusätzlichen Farbübertragungsinhibitoren.

**[0053]** Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten, obgleich sie für den Einsatz als Colorwaschmittel vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

**[0054]** Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine gra-

nulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

**[0055]** Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

**[0056]** Flüssige beziehungsweise pastöse Mittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

#### Beispiel 1: Zusammensetzung

**[0057]** In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen in 2-Kammer-Pouches aus wasserlöslichem Polyvinylalkoholfilm verpackter erfindungsgemäßer Mittel E1 bis E4 aufgeführt (Angaben in Gew.-% bezogen auf den jeweiligen Kammerinhalt).

Tabelle 1:

Mittel	E1	E2	E3	E4
Kammer 1, 17 g				
C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	-	5	10	-
C <sub>12-14</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	-	5	-	-
Natriumpercarbonat	90	60	60	70
TAED	-	-	-	15
C <sub>12-18</sub> -Fettsäure, Na-Salz	-	-	5	-
PVA/Maleinsäure-Copolymer	-	-	2	-
Phosphonsäure, Na-Salz	-	0,5	0,5	0,5
Natriumcarbonat	-	20	10	-
Natriumsilikat (2.0)	-	-	3	3
Zeolith A	-	-	3	-
CMC, Na-Salz	-	3	3	-
Silikon-Entschäumer	1	1	1	1
Enzyme (Amylase, Protease, Cellulase)	-	-	-	-
Farbstoff	+	+	+	+
Soil-Release Polymer <sup>a)</sup>	-	-	2	-
Parfüm	-	-	-	-
Optischer Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,3
Natriumbicarbonat	-	-	-	5
Natriumsulfat	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100
Kammer 2, 10 g				
C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat, MEA-Salz	-	-	-	30
C <sub>13-15</sub> -Fettalkohol mit 8 EO	-	-	-	30
TAED	50	50	50	-
C <sub>12-18</sub> -Fettsäure, MEA-Salz	-	-	-	3
PVA/Maleinsäure-Copolymer	-	-	-	-

Zitronensäure, Na-Salz	-	10	10	3
Phosphonsäure, Na-Salz	0,5	0,5	0,5	0,5
Glycerin	-	-	-	12
Monoethanolamin	-	-	-	3
Acylhydrazon <sup>b)</sup>	0,25	0,25	0,25	0,25
CMC, Na-Salz	-	-	2	-
Silikon-Entschäumer	1	1	1	1
Enzyme (Amylase, Protease, Cellulase)	+	+	+	
Farbstoff	+	+	+	+
Soll-Release Polymer <sup>c)</sup>	-	-	-	2
Parfüm	0,5	0,5	0,5	0,5
Optischer Aufheller	-	-	0,3	0,3
Natriumsulfat	Auf 100	Auf 100	Auf 100	-
Propylenglykol	-	-	-	Auf 100

a) Texcare<sup>®</sup> SRA. 300, Clariant

b) N-[(2-hydroxyphenyl)methylenamino]-2-(4-methylmorpholin-4-ium-4-yl)acetamid-chlorid

c) Texcare<sup>®</sup> SRN 170, Clariant

#### Beispiel 2: Fleckentfernungs- und Hygieneleistung

**[0058]** 27 g eines Waschmittels, enthaltend 17 g Natriumpercarbonat, 5 g Tetraacetylenylendiamin sowie in Tabelle 1 angegebene Inhaltsstoffe, und 0,25 g des Acylhydrazons N-[(2-hydroxyphenyl)methylenamino]-2-(4-methylmorpholin-4-ium-4-yl)acetamid-chlorid wurden in tiefgezogene Pouches aus 0,9 g einer wasserlöslichen Polyvinylalkohol-Folie (Monosol) eingebracht, wobei man in einer Variante (A) die genannten 3 Komponenten Natriumpercarbonat, Tetraacetylenylendiamin und Acylhydrazon gemeinsam in einen 1-Kammer-Pouch und in einer anderen Variante (B) Natriumpercarbonat und Tetraacetylenylendiamin in die erste Kammer und das Acylhydrazon in die zweite Kammer eines 2-Kammer-Pouches einbrachte. Zum Vergleich (C) wurde ein ansonsten Variante A entsprechender Versuch ohne Acylhydrazon durchgeführt.

**[0059]** Standardisierte Testanschmutzungen aus Blaubeersaft, Brombeersaft, Tee, Rotwein, und schwarzer Johannisbeere auf Baumwolle wurden mit jeweils 1 Pouch der Mittel in einer Waschmaschine (Miele<sup>®</sup> W918, 60 min Hauptwaschgang, Wasser 16° dH, 3,5 kg vorgewaschene Standard-Baumwoll-Textilien als Beladung, Zugabe von standardisiertem Ballastschmutz) bei 20 °C oder 30 °C gewaschen. In Tabelle 2 ist die relative Veränderung der Remission bezogen auf den Ausgangswert als Mittelwert über die 5 standardisierten Testanschmutzungen angegeben (größere Werte bedeuten eine stärkere Fleckentfernungsleistung). Die Werte für die Fleckentfernungsleistung sind dabei für frisch hergestellte Mittel angegeben. Nach Lagerung (4 Wochen, 40 °C, 50 % Luftfeuchte) wies das Mittel B bei 30 °C eine um 8,3% verringerte Fleckentfernungsleistung und das Mittel A bei 30 °C eine um 14,9 % verringerte Fleckentfernungsleistung auf.

**[0060]** Zur Bestimmung der bakteriziden Wirksamkeit wurden mit den Pouches Labortests gemäß EN 1276 mit relativer Verdünnung entsprechend einer Wassermenge von 17 l, simulierter niedriger Belastung und dem Testkeim Staphylococcus aureus ATCC 6538 durchgeführt. In Tabelle 2 ist ebenfalls die Reduktion der Lebendzellzahl des Prüfstamms als Maß für die Hygieneleistung der Mittel angegeben.

Tabelle 2: Fleckentfernungs- und Hygieneleistung

	Fleckentfernung	Hygiene
A, 30°C	74	> 1,2E05
A, 20°C	69	4,2E04
B, 30°C	72	> 1,2E05

B, 20°C	68	> 1,2E05
C, 30°C	72	> 1,2E05
C, 20°C	59	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

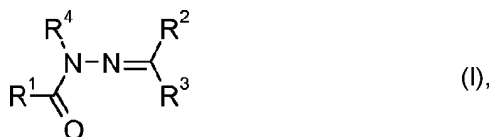
- WO 2009/124855 [0005]
- WO 2012/080088 [0005]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- EN 1276 [0060]

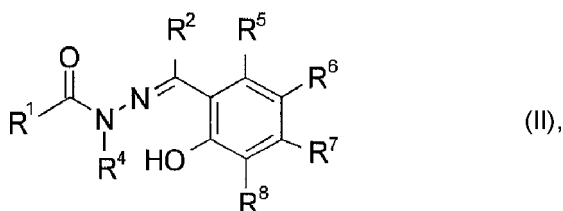
## Patentansprüche

1. Portionsweise in eine Umhüllung aus wasserlöslichem Material verpacktes Waschmittel, das eine Kombination aus peroxidischem Bleichmittel und Acylhydrazon der allgemeinen Formel (I),

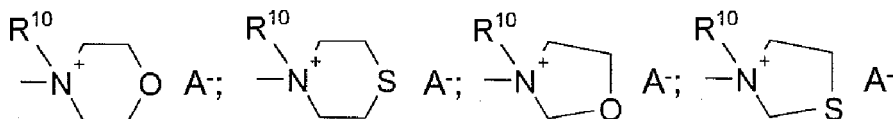


in der R<sup>1</sup> für eine CF<sub>3</sub> oder für eine C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl- oder C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkylgruppe, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-28</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und R<sup>4</sup> für Wasserstoff oder eine C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Acylhydrazon der allgemeinen Formel (II) entspricht,



in der R<sup>1</sup> für eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R<sup>10</sup> für Wasserstoff oder eine C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkylgruppe und A<sup>-</sup> für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht,

R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für R<sup>1</sup>, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C<sub>1-4</sub>-alkyl- oder C<sub>2-4</sub>-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C<sub>1-28</sub>-Alkyl-, C<sub>1-28</sub>-Alkoxy-, Phenoxy-, C<sub>2-28</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-22</sub>-Alkynyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkenyl-, C<sub>7-9</sub>-Aralkyl-, C<sub>3-20</sub>-Heteroalkyl-, C<sub>3-12</sub>-Cycloheteroalkyl-, C<sub>5-16</sub>-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C<sub>1-4</sub>-alkyl- oder C<sub>2-4</sub>-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR<sup>10</sup>- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C<sub>1-6</sub>-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wasserlösliche Umhüllung des Waschmittels durch ein wasserlösliches Folienmaterial, ausgewählt aus wasserlöslichen Polymeren oder Polymergemischen, gebildet wird.



4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält, insbesondere aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholcopolymer besteht.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Waschmittelportion, umfassend das Waschmittel und die wasserlösliche Umhüllung, eine oder mehr Kammern aufweist, wobei die wasserlösliche Umhüllung mit einer Kammer eine im Wesentlichen formstabile kugel-, roationsellipsoid-, würfel-, quader- oder kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweist.

6. Mittel nach einem Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in einer wasserlöslichen Umhüllung mit mindestens zwei Kammern vorliegende Teilzusammensetzungen aufweist, die sich mindestens in einem Inhaltsstoff und/oder in dem Gehalt mindestens eines Inhaltsstoffes unterscheiden.

7. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Teilzusammensetzung Acylhydrazon aufweist und eine getrennt davon vorliegende weitere Teilzusammensetzung peroxidisches Bleichmittel aufweist, wobei dann die erstgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein peroxidisches Bleichmittel und die zweitgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein Acylhydrazon aufweist, und dass die Teilzusammensetzung, in der sich das Acylhydrazon befindet, einen pH-Wert bis zu pH 7, insbesondere von pH 2 bis pH 4, und die Teilzusammensetzung, in der sich das peroxidische Bleichmittel befindet, einen pH-Wert von über pH 7, insbesondere von pH 9 bis pH 12, aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass es 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Acylhydrazon und/oder peroxidisches Bleichmittel in Mengen von bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% aufweist, und/oder unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Perimidsäuren bildenden Bleichaktivatoren in Mengen von über 0 Gew.-% bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% aufweist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine wasserlöslich umhüllte Portion 10 g bis 35 g, insbesondere 12 g bis 28 g wiegt, wobei auf den in der Gewichtsangabe enthaltenen Anteil der wasserlöslichen Umhüllung 0,3 g bis 2,5 g, insbesondere 0,7 g bis 1,2 g entfallen.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das peroxidische Bleichmittel aus organischen Persäuren oder persäuren Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Diacylperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Einsatzbedingungen Wasserstoffperoxid abgebenden anorganischen Salze, wie Alkaliperborat, Alkalipercarbonat und/oder Alkalipersilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoffaddukte, sowie Mischungen aus diesen ausgewählt wird.

Es folgen keine Zeichnungen