



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 298 195 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.04.2003 Patentblatt 2003/14

(51) Int Cl.7: **C11D 17/04**, D06F 39/02,
A47L 15/44, B65D 81/32,
B65D 65/46

(21) Anmeldenummer: **02021944.0**

(22) Anmeldetag: **30.09.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **01.10.2001 DE 10148571**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Nitsch, Christian, Dr.
40591 Düsseldorf (DE)**
• **Barthel, Wolfgang, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Bayersdörfer, Rolf, Dr.
40589 Düsseldorf (DE)**
• **Hasse, Eiko
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **Semiautomatische Dosierung**

(57) Semiautomatische Dosierung von Aktivstoffen mittels eines wasserunlöslichen Behältnisses, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens einen in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoff sowie mindestens eine diese Aufnahmemulden verschließende wasserunlösliche Schutzfolie, indem mindestens eine dieser wasserunlöslichen Schutz-

folien entfernt wird und das Behältnis derart mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird, daß die Aktivsubstanz durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen freigesetzt wird.

EP 1 298 195 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft die semiautomatische Dosierung von Aktivstoffen. Insbesondere betrifft die vorliegende Anmeldung ein Verfahren für die semiautomatische Dosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln wie sie beispielsweise für die Geschirreinigung in Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind altbekannt und im Stand der Technik folglich breit beschrieben. Üblicherweise werden sie dem Verbraucher in Form sprühgetrockneter oder granulierter Pulverprodukte bzw. als flüssige Ware zur Verfügung gestellt. Dem Wunsch des Verbrauchers nach einfacher Dosierung folgend, haben sich neben diesen beiden klassischen Varianten Produkte in vorportionierter Form im Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls umfassend beschrieben, wobei insbesondere verpreßte Formkörper, also Tabletten, Blöcke, Briketts und dergleichen sowie in Beuteln verpackte Portionen fester oder flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel zu nennen sind.

[0003] Derartige Vorportionierungen erleichtern zwar die Dosierung des entsprechenden Wasch- und Reinigungsmittels, enthebt den Verbraucher jedoch nicht von der Notwendigkeit, das Wasch- und Reinigungsmittel für jedem einzelnen Wasch- und Reinigungsgang gesondert zu dosieren, wobei diese Dosierung in der Regel eine Reihe von Arbeitsgängen umfaßt, die neben der Auswahl des gewünschten Wasch- und Reinigungsmittels auch die Entfernung einer Umverpackung sowie das Einlegen des Wasch- und Reinigungsmittels in die Wasch- oder Geschirrspülmaschine beinhalten. In vielen Fällen ist der Verbraucher dabei dem direkten Kontakt mit dem entsprechenden Wasch- und Reinigungsmittel ausgesetzt.

[0004] Die im Stand der Technik bisher offenbarten Vorrichtungen für die Dosierung von Aktivsubstanzen, insbesondere von wasch- und reinigungsaktiven Substanzen, ermöglichen häufig lediglich eine Einfachdosierung dieser Substanzen.

[0005] In der **DE 39 34 123** (Henkel) und der **DE 39 22 342** (Fischer-Werke, Henkel) werden Waschmittelaufnahmebehälter beschrieben, die fest an der Wäschetrommel befestigt sind. Diese Befestigung wird mittels Stiften bzw. Rasthaken bewirkt. Die Behältnisse müssen nach jedem Waschzyklus aus der Waschmaschine entnommen und neu befüllt werden.

[0006] In der **EP 0 215 366** wird ein Reinigungsmittelbehälter mit einem Schmelzverschluß beschrieben, bei dem der Schmelzverschluß bei einer bestimmten Arbeitstemperatur aufschmilzt wodurch das Reinigungsmittel freigegeben wird. Insbesondere der Verschluß des Behälters ist nicht wiederverwendbar, zudem ist eine Mehrfachdosierung mit diesem System nicht möglich.

[0007] Die **DE 39 02 356** offenbart eine Dosierspeicher, der ebenfalls lediglich für einen Waschzyklus verwendet werden kann, und dessen Wirkprinzip ebenfalls auf einer temperaturabhängigen Freigabe des Reinigungsmittels beruht. Durch einen bei steigender Temperatur entstehenden Überdruck in dem Dosierspeicher wird ein Schiebertventil in seine Öffnungsstellung bewegt und ermöglicht den Austritt des Reinigungsmittels in die Waschmaschine.

[0008] Verfahren für die Mehrfachdosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln werden durch den Stand der Technik zwar ebenfalls beschrieben, sind jedoch in die Maschine integriert und damit an ein bestimmtes Gerätemodell gebunden.

[0009] So offenbart die Offenlegungsschrift **DE 195 40 608** (Bosch-Siemens) eine Vorrichtung zur Zugabe blockförmiger Reiniger für Geschirrspülmaschinen, die Mehrfachdosierungen ermöglicht, wobei die einzelnen Dosierungen über einen Befehl der Geschirrspülmaschine gesteuert werden. Ein vom Benutzer gewähltes Arbeitsprogramm der Geschirrspülmaschine regelt den Zeitpunkt der Dosierfreigabe.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es daher, ein Dosierverfahren für Aktivstoffe, bevorzugt für Aktivstoffe aus dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel, bereitzustellen, das die Dosierung dieser Aktivstoffe wesentlich vereinfacht, insbesondere auf verlässliche Weise die Voraussetzungen für eine einfache und zeitsparende wiederholte Dosierung bzw. Mehrfachdosierung dieser Aktivstoffe schafft, wobei es bevorzugt war, eine solche Mehrfachdosierung zusätzlich mit Mechanismen für die zeitlich verzögerte Freisetzung der Aktivstoffe (controlled release) zu verbinden. Der zeitliche Aufwand für die Dosierung der Mittel sollte minimiert werden. Ziel war es weiterhin, Mittel für die Durchführung eines solchen Verfahrens zur Verfügung zu stellen. Die Möglichkeit eines direkten Kontaktes des Verbrauchers mit dem Aktivstoff sollte dabei vorzugsweise vermieden werden. Schließlich sollte das Verfahren möglichst flexibel gegenüber unterschiedlichen Anforderungen in den verschiedenen denkbaren Anwendungsgebieten sein. Auch sollte das Mittel zur Durchführung des Verfahrens nicht begrenzend auf die Anwendbarkeit des Verfahrens wirken, insbesondere nicht, wie im Falle der **DE 195 40 608**, an eine Kombination mit einem weiteren Gerät gebunden sein.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Dosierung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß von einem wasserunlöslichen Behältnis, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens eine(n) in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoff und/oder Aktivstoffzubereitung, wobei jede dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen ist, mindestens eine dieser wasserunlöslichen Schutzfolien entfernt wird und das Behältnis derart mit Wasser oder

wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird, daß der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen freigesetzt wird/werden.

[0012] In einem derartigen Verfahren bilden die Kombination von wasserunlöslicher Aufnahmemulde und wasserunlöslicher Schutzfolie eine Dosiereinheit und es bedarf für die Dosierung vorportionierter Aktivstoffe lediglich des Entfernens einer einzelnen wasserunlöslichen Schutzfolie. Durch die Anordnung von mindestens zwei individuellen Aufnahmemulden ist die Möglichkeit einer wiederholten Dosierung der Aktivstoffe, beispielsweise in einem zweiten Reinigungsgang oder in Form einer Mehrfachdosierung gegeben. Da eine Ausweitung dieses Prinzips auf mehr als zwei Wasch- und Reinigungsgänge offensichtlich wünschenswert ist, ist es in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, daß das wasserunlösliche Behältnis nicht nur zwei sondern drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn, elf, zwölf, dreizehn, vierzehn, fünfzehn, sechzehn, siebzehn, achtzehn, neunzehn, zwanzig, einundzwanzig, zweiundzwanzig, dreiundzwanzig, vierundzwanzig oder mehr Aufnahmemulden umfaßt und jede dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen ist.

[0013] Die zuvor erwähnten Aufnahmemulden des wasserunlöslichen Behältnisses ermöglichen nicht nur die mehrfache Portionierung von Aktivstoffen innerhalb eines Behältnisses, sondern erlauben es beispielsweise auch, Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen räumlich voneinander zu trennen. Diese Trennung kann zum Beispiel aufgrund chemischer Unverträglichkeit, aber, wie in einem der folgenden Absätze ausführlich beschrieben, auch mit dem Zweck der kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen erfolgen. Ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das wasserunlösliche Behältnis drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn, elf, zwölf, dreizehn, vierzehn, fünfzehn, sechzehn, siebzehn, achtzehn, neunzehn, zwanzig, einundzwanzig, zweiundzwanzig, dreiundzwanzig, vierundzwanzig oder mehr Aufnahmemulden umfaßt und jeweils zwei, drei, vier oder mehr dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen sind ist daher im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt.

[0014] Nach den vorbeschriebenen Verfahren können durch Entfernen einer einzigen wasserunlöslichen Schutzfolie eine oder mehrere Aufnahmemulden und somit eine oder mehrere unterschiedliche Wasch- und Reinigungsfunktionen, wie beispielsweise Vor-, Zwischen-, Haupt- und/oder Klarspülfunktionen beim maschinellen Geschirrspülen "aktiviert" werden. Auf diese Weise lassen sich nach diesen Verfahren sowohl komplexe Substanz- und Wirkgemische, als auch einfache Additive dosieren. Das erfindungsgemäße Dosierverfahren läßt sich folglich sowohl für Routineanwendungen (Bsp.: Geschirreinigung), die einer konstanten Dosierung bestimmter Aktivstoffe bedürfen ebenso einsetzen, wie für Spezialanwendungen (Bsp.: Korrosionsschutz), die nicht immer parallel zu solchen Routinevorgängen durchgeführt werden sollen. Dosiereinheiten für derartig unterschiedliche Anwendungen lassen sich gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl in getrennten wasserunlöslichen Behältnissen als auch in Kombination in einem einzigen solchen Behältnis realisieren. Weiterhin ist mittels der erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine an der Problemstellung (Bsp.: starke Verschmutzung) orientierte Mehrfachdosierung durch einfaches Entfernen mehrerer wasserunlöslicher Schutzfolien möglich. Schließlich kann es für bestimmte Anwendungszwecke aber auch vorteilhaft sein, wenn das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wasserunlösliche Behältnis Dosiereinheiten (Kombination von einer oder mehreren Aufnahmemulde(n) und zugehöriger wasserunlöslicher Schutzfolie) aufweist, die sich durch die Anzahl der durch die wasserunlösliche Schutzfolie bedeckten Aufnahmemulden unterscheiden. Mit Hilfe eines solchen Behältnisses lassen sich unverträgliche Aktivstoffe bzw. Aktivstoffzubereitungen oder Aktivstoff bzw. Aktivstoffgemische für unterschiedliche Anwendungszwecke, die beispielsweise in einer zeitlichen Abfolge durchgeführt werden in einem Behältnis kombinieren. (Die Möglichkeiten der kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen werden in einem späteren Abschnitt näher erläutert.)

[0015] Das zuvor beschriebene Dosierverfahren ist dann besonders zeitsparend und verbraucherfreundlich und damit im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt, wenn das wasserunlösliche Behältnis vor Entfernen der Schutzfolie im Innern der Vorrichtung befestigt wird, in welcher der spätere Kontakt mit dem Wasser oder der wässrigen Lösung oder der Wasser-haltigen Lösung erfolgen soll und nach Entfernen der Schutzfolie beim Ablauf eines manuellen und/oder semiautomatischen Verfahrens und/oder vollautomatischen Verfahrens mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird. Eine solche Vorgehensweise reduziert die notwendigen Arbeitsgänge für die Dosierung des/der Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen auf das Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie. Bei der genannten Vorrichtung kann es sich je nach Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise um Geschirrspülmaschinen, Leitungssysteme, Mischer, Sprüh- und Pumpvorrichtungen, Vorrattanks, Waschanlagen oder Waschmaschinen handeln. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung handelt es sich bei der Vorrichtung um eine Geschirrspülmaschine, bei dem Verfahren um ein Reinigungsprogramm. Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist damit auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das wasserunlösliche Behältnis vor Entfernen der Schutzfolie im Innern einer Geschirrspülmaschine befestigt und nach Entfernen der Schutzfolie beim Ablauf eines Reinigungsprogramms mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird, wobei es in Abhängigkeit von der Vorrichtung (Geschirrspülmaschine) vorteilhaft sein kann, die Befestigung durch eine Haltevorrichtung im Innern

dieser Vorrichtung (Geschirrspülmaschine) oder durch eine an dem wasserunlöslichen Behältnis befindliche Haltevorrichtung erfolgt. Die Befestigung der Haltevorrichtung in der Maschine kann beispielsweise auf Rast-, Klemm-, Steck- oder Schnappverschlüssen erfolgen. Denkbar ist weiterhin das permanente Verkleben der Haltevorrichtung, der Einsatz von Klettverschlüssen oder Saugnäpfen. Die Befestigung kann an der Geräteinnenwand, der Tür oder den Besteck- oder Geschirrkörben erfolgen. Schließlich ist es möglich, das wasserunlösliche Dosierbehältnis oder ein dieses Behältnis enthaltendes zweites Behältnis so zu gestalten, daß es auf einfache Weise in einem Besteckkorb oder Geschirrkorb untergebracht werden kann.

[0016] Die zuvor beschriebene Haltevorrichtung ist nicht nur geeignet, das wasserunlösliche Dosierbehältnis dauerhaft, also mindestens für die Anzahl der mittels des Dosierbehältnisses durchführbaren Wasch- und Reinigungsgänge, zu befestigen, sondern schützt in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform zudem das wasserunlösliche Dosierbehältnis vor mechanischen Einwirkungen innerhalb der Geschirrspülmaschine, wie sie beispielsweise durch die Spülflotte während des Reinigungsganges verursacht werden. Zu diesem Zweck werden derartige Haltevorrichtungen besonders bevorzugt, die das Dosierbehältnis nicht nur befestigen sondern zusätzlich verkleiden, wobei eine Verkleidung vorzugsweise nur den Teil des wasserunlöslichen Dosierbehältnisses von außen zugänglich macht, der für den jeweiligen Reinigungsgang durch Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie aktiviert werden soll. In einem solchen Falle kann es, um die Aktivierung der Dosiervorrichtung durch Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie zu erleichtern, vorteilhaft sein, wenn das zuvor beschriebene wasserunlösliche Dosierbehältnis in der Haltevorrichtung relativ zu dieser Haltevorrichtung oder einem Teil dieser Haltevorrichtung zu bewegen ist.

[0017] Voraussetzung für eine dauerhafte Befestigung des Dosierbehältnisses in jedweder Vorrichtung und den wiederholten Gebrauch in einem Dosierverfahren ist neben der mechanischen Stabilität, die bevorzugt durch die Stabilität des Dosierbehältnisses selbst oder eine dieses Dosierbehältnis enthaltene Haltevorrichtung gewährleistet wird, auch die chemische Stabilität dieses Behältnisses bzw. der Haltevorrichtung gegen äußere Einflüsse von Bedeutung. Da das erfindungsgemäße semiautomatische Dosierverfahren den Kontakt des Dosierbehältnisses mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen beinhaltet besteht eine offensichtliche Notwendigkeit, dieses Behältnis aus einem wasserunlöslichen Material zu fertigen um die Möglichkeit einer wiederholten Nutzung dieses Behältnisses zu gewährleisten. Kunststoffe, insbesondere polymere Kunststoffe, gehören zu den vielseitigsten Materialien für die Fertigung industrieller Güter. Wichtige Eigenschaften von Kunststoffen sind beispielsweise deren hohe mechanische Festigkeit, das günstige Verhältnis von Festigkeit und Dichte und die hohe Beständigkeit gegen Chemikalien. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher ein Verfahren bevorzugt, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserunlösliche Behältnis aus wasserunlöslichen Polymeren und/oder Polymergemischen besteht.

[0018] Unter dem Begriff der "Polymere" werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymerisate, Polyaddukte und Polykondensate zusammengefaßt.

[0019] Als Polymerisate werden in dieser Anmeldung solche hochmolekularen Verbindungen bezeichnet, deren Aufbau nach einem Kettenwachstumsmechanismus verläuft. Bevorzugte Polymerisate sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril und/oder Polystyrol.

[0020] Polyaddukte entstehen durch Polyaddition, also Polyreaktionen, bei denen durch sich vielfach wiederholende und voneinander unabhängige Verknüpfungsreaktionen von bis- oder polyfunktionellen Edukten (Monomeren) über reaktive Oligomere schließlich Polymere entstehen. Bevorzugte Polyaddukte sind Polyurethane.

[0021] Polykondensate entstehen wie die Polyaddukte durch sich vielfach wiederholende und voneinander unabhängige Verknüpfungsreaktionen diskreter Oligomere und Monomere, wobei jedoch im Gegensatz zur Polyaddition gleichzeitig eine Abspaltung niedermolekularer Verbindungen erfolgt. Bevorzugte Polykondensate im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyamide, Polycarbonate und Polyester.

[0022] Kunststoffe zeichnen sich durch eine besondere Vielseitigkeit auch im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit aus. Kunststoffe können durch Extrusions- oder Spritzgußverfahren ebenso formgebend verarbeitet werden, wie durch Ziehverfahren. Beim Ziehen (Warmformen) wird eine vorgewärmte Kunststoffplatte oder -folie zwischen die beiden Teile des Werkzeugs, das Positiv und das Negativ, eingeführt und diese dann zusammengedrückt, wodurch das Kunststoffteil seine Form erhält. Ähnlich verläuft die sogenannte Kaltverformung; hier wird die zu verformende Platte bzw. Folie allerdings nicht vorgewärmt. Ist kein Negativ-Werkzeug vorhanden, so spricht man von Tiefziehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es nun besonders bevorzugt, daß das wasserunlösliche Behältnis eine Tiefziehform ist.

[0023] Unabhängig von der Art Formgebungsprozesses weist ein bevorzugtes wasserunlösliches Behältnis in Abhängigkeit von dem eingesetzten wasserunlöslichen Kunststoff und der Art des Einsatzes des Dosierbehältnisses eine Wanddicke zwischen 5 µm und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 1000 µm und insbesondere zwischen 50 µm und 500 µm auf.

[0024] Die wasserdichte Abdeckung der Aufnahmemulden des Dosierbehältnisses mit einer oder mehreren wasserunlöslichen Schutzfolien ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz dieses Behältnisses zur wiederholten Dosierung von Aktivstoffen. Aus den zuvor genannten Gründen haben sich auch für die Herstellung dieser Schutzfolien wasserunlösliche Polymere bewährt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht die

vorgenannte wasserunlösliche Folie daher aus wasserunlöslichen Polymeren und/oder Polymergemischen. Für diese Polymere und Polymergemische gelten die gleichen Ausführungen, wie sie bereits bezüglich der das wasserunlösliche Behältnis bildenden bevorzugten Polymere und Polymergemische gemacht wurden. Um Wiederholungen zu vermeiden wird auf diese Abschnitte verwiesen.

[0025] Um die Stabilität (z.B. Reißfestigkeit) zu erhöhen, die Permeabilität zu verringern oder aber das äußere Erscheinungsbild dieser Schutzfolien zu verbessern, können diese in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer Metallbedampfung versehen sein bzw. mit einer Metallfolie verbunden sein. Die Metallbedampfung oder die Metallfolie kann sich dabei auf der der Aufnahmemulde zugewandten Seite oder aber auf der der Aufnahmemulde abgewandten Seite der Schutzfolie oder aber auf beiden Seiten dieser Schutzfolie befinden.

[0026] Zur optischen Aufwertung bzw. zur Vereinfachung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es weiterhin bevorzugt, die wasserunlöslichen Folien zu bedrucken. Mögliche Druckmotive verweisen dabei mittels Text oder Symbolen auf das Anwendungsgebiet in welchem das Dosiervorgang eingesetzt wird, machen Angaben über die Inhaltsstoffe (Bsp.: Gefahrensymbole) oder gegen Hinweise auf die fachgerechte Durchführung des Verfahrens. Auch dekorative oder werbende Aufdrucke sind möglich.

[0027] Um den Verpackungsaufwand zu minimieren, ist es vorteilhaft die Dicke der genannten Schutzfolie den jeweiligen Verfahrenserfordernissen anzupassen. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung wasserunlösliche Schutzfolien, die eine Dicke zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 500 µm und insbesondere zwischen 10 µm und 200 µm aufweisen.

[0028] Wie eingangs beschrieben, bilden die wasserunlösliche Aufnahmemulde und die sie bedeckende wasserunlösliche Schutzfolie eine Dosiereinheit. Die auf diese Weise wasserdicht verschlossenen Volumina werden durch die Größe der Aufnahmemulden bestimmt und können sich in Abhängigkeit von dem Anwendungszweck des erfindungsgemäßen Verfahrens stark unterscheiden. Im Rahmen dieser Anmeldung ist es bevorzugt, daß die mit der wasserunlöslichen Schutzfolie verschlossenen Aufnahmemulden ein Volumen von 1 ml bis 1000 ml, vorzugsweise von 1 ml bis 100 ml und insbesondere von 1 ml bis 50 ml aufweisen.

[0029] Für die vorteilhafte Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist neben dem durch die wasserunlösliche Schutzfolie in der Aufnahmemulde verschlossenen Volumen und der dadurch definierten Menge eines Aktivstoffes bzw. einer Aktivstoffzubereitung auch die Tiefe der Aufnahmemulde von Bedeutung. Es hat sich gezeigt, daß die Tiefe der Aufnahmemulde, insbesondere jedoch das Verhältnis der Öffnungsfläche der Aufnahmemulde zu deren Tiefe, neben anderen Faktoren die Dauer des Lösungs- und/oder Dispersionsprozesses der Aktivstoffe in der Aufnahmemulde beeinflusst. Als besonders bevorzugt haben sich nun erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, dadurch gekennzeichnet, daß der Quotient der dimensionslosen Öffnungsfläche der Aufnahmemulden und des dimensionslosen Volumens der Aufnahmemulden mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,2 und insbesondere mindestens 0,4 beträgt.

[0030] Es ist zu beachten, daß bei der Bestimmung des Quotienten zwar die berechneten Werte für die Öffnungsfläche und das Volumen der Aufnahmemulde als dimensionslose Größen eingesetzt werden, diese berechneten Werte jedoch die gleiche Längeneinheit aufweisen müssen (Bsp: cm² und cm³, bzw. mm² und mm³).

[0031] Bezüglich der in den Aufnahmemulden des wasserunlöslichen Behältnisses befindlichen Aktivstoffe sind dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell keine Beschränkungen auferlegt, daß heißt, es können neben festen und gelförmigen auch flüssige, vorzugsweise flüssige, nicht-wässrige Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen in den Aufnahmemulden vorliegen. Weiterhin können die Aktivstoffzubereitungen als Dispersionen, also beispielsweise in Form von Suspensionen oder Emulsionen vorliegen.

[0032] Als feste Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen eignen sich alle amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen Substanzen oder Substanzgemische, beispielsweise in Form von Pulvern, Tabletten oder Extrudaten. Das Konfektionierungsverfahren des partikulären Aktivstoffs und/oder der partikulären Aktivstoffzubereitung ist für die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erheblich. Dennoch ist es bevorzugt, die in den Aufnahmemulden befindlichen partikulären Aktivstoffe durch formgebende Verfahren, wie beispielsweise thermoplastische Verfahren oder Preßverfahren, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, Granulation, Agglomeration, Pelletierung, Walzenkompaktierung, (Co)Extrusion, Verprillung, Pastillierung, Spritzguß, Formguß, Kalandrierung, Kristallisation, Tablettierung oder eine Kombination dieser Verfahren zu konfektionieren, da sich diese Verfahren sowohl durch eine hohe Flexibilität als auch eine hohe Zuverlässigkeit auszeichnen. Weiterhin können bevorzugte, durch die genannten Verfahren konfektionierten partikulären Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen, eine, zwei, drei, vier oder mehr Phasen aufweisen, wobei diese mehrphasigen festen Konfektionsformen beispielsweise durch gemeinsame Tablettierung verschiedener pulverförmiger Vorgemische, durch Coextrusion verschiedener verformbarer Massen oder durch Verkleben unterschiedlicher Bestandteile (z.B. Tablette, Extrudat und/oder Gußstück) erhalten werden können. Bezüglich der Raumform der durch die vorgenannten Konfektionierungsverfahren hergestellten festen Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen, gilt es lediglich auf die Kompatibilität der Abmessung der Feststoffe mit den Abmessungen der Aufnahmemulde(n) des wasserunlöslichen Behältnisses zu achten. So können die Feststoffe beispielsweise durch Kompaktierung oder andere Methoden passgenau für die Aufnahmemulden oder Teilbereiche dieser Aufnahmemulden (Bodenplatte, Seitenplatte) gefertigt

werden. Schließlich ist es möglich die Kompaktate innerhalb der Mulden herzustellen, beispielsweise durch Tablettierung in der Aufnahmemulde. Weiterhin können die Aufnahmemulden oder Teile der Aufnahmemulden mit flüssigen Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen ausgegossen werden, die im Anschluß durch Erstarrung, Kristallisation oder vergleichbare Prozesse verfestigen. Sowohl durch die Tablettierung als auch durch den Formguß können neben einphasigen auch mehrphasige Substanzgemische realisiert werden. Schließlich ist auch die Kombination partikulärer Substanzen mit Kompaktaten und/oder durch Erstarrung oder Kristallisation verfestigten Substanzen eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Dosierverfahrens bevorzugte Art der Konfektionierung von Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen. Vorteilhaft ist beispielsweise die Versiegelung einer Aufnahmemulde, enthaltend partikuläre oder gelförmige Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen, durch Aufgießen und anschließendes Erstarren einer schmelzbaren Substanz oder die Einarbeitung von Kompaktaten (Tabletten, Extrudate etc.) in pulverförmige, gelförmige und/oder wachsartige Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische, beispielsweise durch Einpressen oder Aufkleben, wobei die eingefügten Kompaktate vorzugsweise einen Zusatznutzen, beispielsweise durch (zeitlich verzögerte) Freisetzung eines zusätzlichen Aktivstoffs erbringen.

[0033] Unter der Bezeichnung "gelförmiger" Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung viskose und hochviskose Substanzen oder Substanzgemische bis hin zu formstabilen Gelen zusammengefaßt, wobei als "formstabil" solche Zubereitungen verstanden werden, die eine Eigen-Formstabilität aufweisen, die sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine gegen Bruch und/oder Druck stabile, nicht desintegrierende Raumform zu haben, die sich auch unter den genannten Bedingungen über längere Zeit nicht verändert, das heißt unter den üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher in der durch die Herstellung bedingten räumlich-geometrischen Form verharzt, oder nach Beendigung der Einwirkung einer äußeren unter den Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung üblichen Kraft, in diese räumlichgeometrische Form zurückkehrt. Die Viskosität der gelförmigen Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt bei gelförmigen Aktivstoffen und/oder Aktivstoffgemischen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei Viskositäten oberhalb oder gleich 10000 mPas

[0034] Um die gewünschten Viskositäten derartiger Gele einzustellen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, als Verdickungsmittel einen oder mehrere Verdickungsmittel enthält. Bevorzugte Verdickungsmittel sind beispielsweise Stoffe aus der Gruppe Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verb., Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren in die Aktivstoffe und/oder Aktivstoffgemische einzuarbeiten, wobei es sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat, wenn diese Gele das Verdickungsmittel in Mengen zwischen 0.2 und 8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.3 und 6 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0.4 und 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Aktivstoffes bzw. der Aktivstoffzubereitung enthalten.

[0035] Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt Verwendung finden, sind wie zuvor beschrieben beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Bevorzugte abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

[0036] Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane. Verdickungsmittel aus diesen Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure (stearylalkohol-20-EO)ester-Acrylsäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deutero®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicyran®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isoopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) angeboten.

[0037] Bedingt durch ihren Herstellungsprozeß, sowie zur Optimierung ihres Löse- und/oder Dispersionsverhaltens können bevorzugte gelförmige Angebotsformen verschiedene Lösungsmittel enthalten, wobei sich Aktivstoffe bzw. Aktivstoffzubereitungen als besonders vorteilhaft erwiesen haben, die Wasser und/oder ein oder mehrere wasser-mischbare Lösungsmittel in Mengen von 25 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 65 Gew.-% und besonders be-

vorzugt von 35 bis 60 Gew.-% enthalten. Als besonders vorteilhaft hat es sich zudem erwiesen, wenn die wasser-mischbaren Lösungsmittel einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gruppe Ethanol, n- oder i-Propanol, n-oder sec- oder tert-Butanol, 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, Diisopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytri-glykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether enthalten.

[0038] Als flüssige Aktivstoffe und/oder Aktivstoffgemische werden im Rahmen der vorliegenden Erfindungen solche Stoffe oder Stoffgemische bezeichnet, die eine Viskosität unterhalb 10000 mPas aufweisen. Die Bestimmung der Viskosität kann dabei mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) erfolgen.

[0039] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der/die Aktivstoff(e) in fester und/oder gelförmiger und/oder nichtwässriger-flüssiger Form in der Aufnahmemulde vorliegen.

[0040] Wie eingangs erwähnt, bestand neben der Bereitstellung eines einfachen und verlässlichen Verfahrens für die Mehrfachdosierung von Aktivstoffen eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Verknüpfung eines solchen Verfahrens mit Mechanismen zur zeitlich kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen (controlled release). Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Verfahren zur Dosierung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen gelöst werden kann, das dadurch gekennzeichnet ist, daß von einem wasserunlöslichen Behältnis, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens eine(n) in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoff und/oder Aktivstoffzubereitung, wobei jede dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen ist und sich zwischen der wasserunlöslichen Folie und dem wasserunlöslichen Behältnis eine wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie befindet, welche nach Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie die Aufnahmemulde(n) vollständig verschließt, sich jedoch bei Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen auflöst, mindestens eine dieser wasserunlöslichen Schutzfolien entfernt wird und das Behältnis derart mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird, daß der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen freigesetzt wird/werden.

[0041] In einem derartigen Verfahren wird die Freisetzung der in der/den Aufnahmemulde(n) befindlichen Aktivstoffe/ Aktivstoffzubereitungen für den Zeitraum verzögert, der für die Desintegration der wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Folie benötigt wird. In einer Abwandlung der vorgenannten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist weiterhin ein Verfahren bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß sich zwischen der wasserunlöslichen Folie und dem wasserunlöslichen Behältnis zwei, drei, vier oder mehr gleiche und/oder unterschiedlichen wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folien befinden, die nach Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie jeweils eine, zwei, drei oder mehr Aufnahmemulde(n) vollständig verschließen, sich jedoch bei Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen auflösen.

[0042] Ist es in Abhängigkeit von dem Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendig oder erwünscht verschiedene oder gleiche Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen mit zeitlicher Verzögerung zu dosieren, so kann dies in einer weiteren bevorzugten Abwandlung des vorgenannten erfinderischen Verfahrens durch unterschiedliche Mechanismen oder, mit anderen Worten, aufgrund unterschiedlicher "Schalter" geschehen.

[0043] Mögliche "Schalter", welche die Desintegration der wasserlöslichen Folie beeinflussen sind in besonders bevorzugten Ausführungsformen physikochemische Parameter. Beispiele hierfür, die jedoch nicht als Beschränkung verstanden werden sollten, sind

- die Zeit, d. h. der Ablauf einer bestimmten Zeit, in der die Wände der formstabilen Hohlkörper und/oder die Kompartimentierungs-Einrichtungen mit einem bestimmten Medium, beispielsweise mit einer wässrigen Flotte, in Kontakt stehen, wobei eine zuverlässige Zeitsteuerung eine lineare Lösungskinetik voraussetzt;
- die Temperatur, d. h. das Erreichen eines bestimmten Temperaturwertes im Verlauf des Temperaturprofils des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs; die Steuerung über die Temperatur stellt insbesondere bei Geschirrspülmitteln wegen der mit jeder Stufe des Spülvorgangs steigenden Temperatur eine zuverlässige und damit bevorzugte Ausführungsform dar;
- der pH-Wert, d. h. die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes im Verlauf eines Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs durch Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung oder das Verlassen eines bestimmten pH-Wertes nach Zerfall einer den pH-Wert beeinflussenden oder bestimmenden Komponente;
- die Ionenstärke;
- die mechanische Stabilität, welche - in Abhängigkeit von der Zeit, von der Temperatur oder von anderen Parame-

tern - ein die Desintegration bestimmender Faktor sein kann;

- die Permeabilität für eine bestimmte - vornehmlich gasförmige oder flüssige - Komponente; usw..

[0044] Die vorgenannten Parameter stellen nur Beispiele dar, die die Erfindung nicht beschränken sollen.

[0045] Für die Herstellung der wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Folie eignen sich prinzipiell alle Substanzen oder Substanzgemische, die sich in Form einer Folie konfektionieren lassen. Besonders bevorzugt ist jedoch ein Verfahren, in dem die wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie aus (acetalisiertem) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Stärke und Stärkederivat(en), Cellulose und Cellulosederivat(en), insbesondere Methylcellulose und/oder Mischungen dieser Substanzen besteht, wobei diese Aufzählung als beispielhaft und die Erfindung nicht einschränkend zu werten ist.

[0046] In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn die Folie (n) ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.

[0047] Mit besonderem Vorteil kann/können ein oder mehrere Material(ien) aus der folgenden beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Aufzählung genannt werden:

- Mischungen aus 50 bis 100 % Polyvinylalkohol oder Poly(vinylalkohol - co - vinylacetat) mit Molekulargewichten im Bereich von 10.000 bis 200.000 g/mol und Acetatgehalten von 0 bis 30 Mol-%; diese können Verarbeitungszusätze wie Weichmacher (Glycerin, Sorbit, Wasser, PEG usw.), Gleitmittel (Stearinsäure und andere Mono-, Di- und Tricarbonsäuren), sogenannte "Slipmittel" (z. B. "Aerosil"), organische und anorganische Pigmente, Salze, Blasformmittel (Citronensäure-Natriumbicarbonat-Mischungen) enthalten;
- Acrylsäure-haltige Polymere, wie z.B. Copolymere, Terpolymere oder Tetrapolymere, die mindestens 20 % Acrylsäure enthalten und ein Molekulargewicht von 5.000 bis 500.000 g/mol besitzen; als Comonomere sind besonders bevorzugt Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methylacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, und Salze der Acrylsäure wie Natriumacrylat, Methacrylsäure und deren Salze und deren Ester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Trimethylammoniummethacrylatchlorid (TMAEMC), Methacrylat-amidopropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC). Weitere Monomere wie Acrylamid, Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon sind ebenfalls mit Vorteil verwendbar;
- Polyalkylenoxide, bevorzugt Polyethylenoxide mit Molekulargewichten von 600 bis 100.000 g/mol und deren durch Pfropfcopolymerisation mit Monomeren wie Vinylacetat, Acrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Methacrylsäure und deren Salzen und deren Estern, Acrylamid, Styrol, Styrolsulfonat und Vinylpyrrolidon modifizierte Derivate (Beispiel: Poly-(ethylenglykol - graft - vinylacetat). Der Polyglykol-Anteil sollte 5 bis 100 Gew.-% betragen, der Pfropfanteil sollte 0 bis 95 Gew.-% betragen; letzterer kann aus einem oder aus mehreren Monomeren bestehen. Besonders bevorzugt ist ein Pfropfanteil von 5 bis 70 Gew.-%; dabei sinkt die Wasserlöslichkeit mit dem Pfropfanteil;
- Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einem Molekulargewicht von 2.500 bis 750.000 g/mol;
- Polyacrylamid mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 5.000.000 g/mol;
- Polyethyloxazolin und Polymethyloxazolin mit einem Molekulargewicht von 5.000 bis 100.000 g/mol;
- Polystyrolsulfonate und deren Copolymere mit Comonomeren wie Ethyl-(meth-)acrylat, Methyl-(meth-)acrylat, Hydroxyethyl(meth-)acrylat, Ethylhexyl(meth-)acrylat, Butyl(meth-)acrylat und den Salzen der (Meth-) Acrylsäure wie Natrium-(meth-)acrylat, Acrylamid, Styrol, Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyrrolidon; der Comonomer-Gehalt sollte 0 bis 80 Mol-% betragen, und das Molekulargewicht sollte im Bereich von 5.000 bis 500.000 g/mol liegen;
- Polyurethane, insbesondere die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten (z. B. TMXDI) mit Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen des Molekulargewichts 200 bis 35.000, oder mit anderen difunktionellen Alkoholen zu Produkten mit Molekulargewichten von 2.000 bis 100.000 g/mol;
- Polyester mit Molekulargewichten von 4.000 bis 100.000 g/mol, basierend auf Dicarbonsäuren (z.B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Sulfoisophthalsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Sulfobernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure usw.) und Diolen (z.B. Polyethylenglykole, beispielsweise mit Molekulargewichten von 200 bis 35.000 g/mol);
- Celluloseether/ester, z.B. Celluloseacetate, Cellulosebutyrate, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose usw.;
- Polyvinylmethylether mit Molekulargewichten von 5.000 bis 500.000 g/mol.

[0048] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ausführungsformen der wasserlöslichen Folien berücksichtigen auch, daß mit besonderem Vorteil - wenn auch nicht zwingend - die in den Aufnahmemulden enthaltenen Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen durch eine - vorzugsweise steuerbare - Wasserlöslichkeit des Folienmaterials zu einem bestimmten Zeitpunkt des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs, beispielsweise bei Erreichen einer bestimmten Temperatur, oder bei Erreichen eines bestimmten pH-Werts oder einer bestimmten Ionenstärke der Waschflotte

oder auch aufgrund anderer steuerbarer Ereignisse oder Bedingungen in die wäßrige Flotte eingespeist werden können.

[0049] Die Qualität des Materials wie auch dessen Quantität/Stärke nehmen auf diese Löslichkeitseigenschaften direkten Einfluß. Es ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren besonders bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dicke der wasserlöslichen Folie zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 500 µm und insbesondere zwischen 10 µm und 200 µm beträgt. Verschiedene Foliendicken mit dem Ziel einer verzögerten Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen lassen sich beispielsweise auch vorteilhaft durch die mehrfache Versiegelung einer oder mehrere Aufnahmemulden mittels einer oder mehrerer gleicher oder unterschiedlicher wasserlöslicher Folien realisieren. Die Dicke der wasserlöslichen Folie im Sinne der vorliegenden Erfindung ergibt sich dann als die Summe der Dicken der eine Aufnahmemulde versiegelnden, übereinanderliegenden wasserlöslichen Einzelfolien.

[0050] Besonders bevorzugt sind Materialien für die wasserlöslichen Folien, die sich - eine bestimmte, die Stabilität mitbestimmende Dicke zugrundegelegt - bei bestimmten Temperaturen, pH-Werten, Ionenstärken, oder nach einer bestimmten Verweilzeit in der wäßrigen Flotte lösen. Dabei kann ein solcher Lösevorgang die Folie als ganzes erfassen oder nur einen Teil davon, so daß sich Teile der Folie bei Einstellung einer bestimmten Parameterkombination lösen, während sich andere Teile noch nicht (sondern erst später) oder auch gar nicht lösen. Letzteres kann durch unterschiedliche Qualität des Materials wie auch durch unterschiedlichen Materialmengen (Dicke) oder auch unterschiedliche Geometrien des wasserunlöslichen Behältnisses erreicht werden. Beispielsweise ist es möglich, durch die äußere Form des wasserunlöslichen Behältnisses den Wasserzutritt zu erschweren und damit den Lösevorgang zu verzögern. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, die Folien unterschiedlich dick (gleichwohl aus demselben Material) zu gestalten und damit an den dünneren Stellen ein früheres Lösen zu ermöglichen. Werden solche unterschiedlich dicken wasserlöslichen Folien zur Abdeckung unterschiedlicher Aufnahmemulden eingesetzt, werden die in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoffe zu unterschiedlichen Zeiten freigesetzt. In einer weiteren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform können die Folien aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit hergestellt werden, beispielsweise aus Polyvinylalkoholen (PVAL) mit unterschiedlichem Rest-Acetatgehalt.

[0051] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann die wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie neben den genannten Inhaltsstoffen auch eine oder mehrere wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthalten oder aus diesen Substanzen bestehen (Bsp.: Polyvinylalkohole als Folienmaterial und Builder). Im erstgenannten Fall können beispielsweise waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Wirkstoffe, die nur in kleinen Mengen in den Zubereitungen zugegen sind und deren gleichmäßige Einarbeitung deswegen nicht unproblematisch ist, in die Folie oder einen Teil der Folie, beispielsweise einen solchen, der sich in dem Stadium des Wasch-, Reinigungs- oder Spülgangs löst, in dem gerade der Wirkstoff benötigt wird, eingearbeitet werden, wodurch er beim Auflösen der Folie zum richtigen Zeitpunkt in die Flotte freigesetzt wird. Ein Beispiel hierfür mögen Duftstoffe sein, die in der letzten Phase des Wasch- oder Reinigungs- oder Spülvorgangs erwünscht sind, jedoch auch optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Farbstoffe und andere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen.

[0052] Eine weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ebenfalls bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur semiautomatischen Dosierung in Kombination mit einer zeitlich kontrollierten Freisetzung der Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen, besteht im Einsatz von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen, deren Freisetzungsgeschwindigkeit durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen sich unterscheidet. Bevorzugt ist daher ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Aufnahmemulde mindestens zwei Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen enthält, deren Freisetzungsgeschwindigkeit durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen sich unterscheidet. Auch mittels einer solchen Ausführungsform läßt sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine kontrollierte Freisetzung von Aktivstoffen erreichen, wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß sich die Freisetzungsgeschwindigkeit der Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen aufgrund verschiedener Löslichkeit, verschiedener Schmelztemperatur, verschiedener Beschichtung und/oder verschiedener räumlicher Anordnung dieser Aktivstoffe in der Aufnahmemulde unterscheidet. Es ist darauf hinzuweisen, daß die im Rahmen der vorliegenden Erfindungen als Aktivstoffzubereitungen bezeichneten Substanzgemische neben der/den eigentlich aktiven Substanz(en) (Bsp.: reinigungsaktive Substanz) optional weitere Materialien wie Träger- oder Matrixsubstanzen enthalten können.

[0053] Nach dem zuvor Gesagten lassen sich Unterschiede in der Freisetzungsgeschwindigkeit von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffgemischen durch deren unterschiedliche Schmelztemperaturen realisieren, wobei sich diese unterschiedlichen Schmelztemperaturen auf die Schmelztemperaturen unterschiedlicher Matrices und/oder unterschiedlicher Beschichtungen beziehen. Als besonders bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verwendung von schmelzbaren oder erweichbaren Substanzen als Matrix- oder Beschichtungsmaterial für die Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen. (Die Bezeichnung "Beschichtung" meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben der Beschichtung einzelner oder mehrerer Seiten oder Oberflächen eines Gegenstandes wie beispielsweise eines festen partikulären Mittels auch die eine vollständige Beschichtung, also die Umhüllung dieses partikulären Gegenstandes.

Auch die Versiegelung einer Aufnahmemulde durch eine schmelzbare Substanz durch Aufgießen einer solchen Substanz auf eine(n) partikuläre(n) oder gelförmige(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung wird als Beschichtung bezeichnet.) Erfindungsgemäß bevorzugte schmelzbare Substanzen weisen dabei einen Schmelzpunkt oberhalb 30°C auf. Sollen Aktivstoffzubereitungen durch das erfindungsgemäße Verfahren zu unterschiedlichen Zeiten beispielsweise während der verschiedenen Spülgänge eines Reinigungsprozesses freigesetzt werden, so kann dies beispielsweise durch den Einsatz verschiedener schmelzbarer Matrices oder Beschichtungen erfolgen, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes unterscheiden, wobei die Schmelzpunkte dieser Substanzen vorzugsweise an den Temperaturverlauf dieses Reinigungsprozesses angepaßt sind und die Differenz der Schmelzpunkte ausreicht, um das gesonderte Auflösen der einzelnen Matrices oder Beschichtungen zu gewährleisten. Wird das erfindungsgemäße Dosierverfahren beispielsweise für die Dosierung von Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt und werden weiterhin zwei oder mehr unterschiedliche Matrices oder Beschichtungen als Trägermaterial oder Beschichtungsmaterial von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen mit dem Ziel der zeitlich getrennten Freisetzung der in den unterschiedlichen Matrices oder Beschichtungen eingeschlossenen Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen eingesetzt, so sind solche Substanzen für die unterschiedliche Matrices und/oder Beschichtungen bevorzugt, die sich bezüglich ihres Schmelzpunktes um mindestens 5°C, vorzugsweise um 10°C, besonders bevorzugt um 15°C und insbesondere um mindestens 20°C unterscheiden, wobei es weiterhin bevorzugt ist, daß der Schmelzpunkt mindestens einer der schmelzbaren Substanzen, die eine Matrix oder eine Beschichtung bilden unterhalb 30°C liegt, während der Schmelzpunkt mindestens einer weiteren Substanz, die eine weitere Matrix oder Beschichtung bilden, oberhalb 30°C liegt.

[0054] Ist es vorgesehen eine erweichbare Substanz als Matrix für einen Aktivstoff oder eine Aktivstoffzubereitung einzusetzen, so läßt sich diese unter Temperatureinwirkung erweichbare Masse konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe mit diesem schmelz- oder erweichbaren Stoff vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird. Werden die erweichbaren Substanzen als Beschichtungsmittel eingesetzt, so kann eine derartige Beschichtung beispielsweise durch Tauchen, Besprühen oder Umwälzen in einem Trommelcoater oder Dragierkessel erfolgen. Besonders bevorzugt werden als schmelz- oder erweichbare Substanzen für die Matrices oder die Beschichtungen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt.

[0055] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0056] Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

[0057] Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

[0058] Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Camaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

[0059] Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassaolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

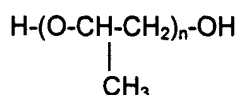
[0060] Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

[0061] Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten

Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestem höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Li-
 5 gnocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungs-
 gemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpeno-
 idund Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax®
 (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substan-
 zen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber
 gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

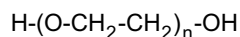
[0062] Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den zu verarbeitenden Massen sind solche
 aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole
 mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt
 und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die da-
 durch gekennzeichnet sind, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe
 15 der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten, sind bevorzugt.

[0063] Hierbei sind erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen besonders bevorzugt, die als einzige schmelz- oder
 erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß
 einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der nachfolgenden all-
 gemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000
 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

[0064] Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des
 Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Mole-
 kulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820
 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von
 ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

[0065] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen
 im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen schmelz-
 oder erweichbaren Substanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffin-
 wachsgehalte (bezogen auf die Gesamtmenge schmelzoder erweichbarer Substanzen) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70
 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt
 sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten schmelzoder
 45 erweichbaren Substanzen mindestens einer Masse ausschließlich aus Paraffinwachs.

[0066] Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegen-
 den Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse statt-
 findet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestem zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolisierbaren Gruppen
 enthält.

[0067] Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen.
 Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelz-
 punkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin
 können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstän-
 de auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen
 55 in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

[0068] Bevorzugt zu verarbeitende Massen enthalten als schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens ein
 Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet
 sind, daß die verformbare(n) Masse(n) ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält/ent-

halten.

[0069] Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Formkörper oder Formkörperbereiche führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

[0070] Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und der daraus gebildete Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

[0071] In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

[0072] Bevorzugte erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Masse, enthalten.

[0073] Eine weitere bevorzugte Möglichkeit zur zeitlich verzögerten Freisetzung von Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen ist die gestaffelte räumliche Anordnung dieser Substanzen in der Aufnahmemulde mit dem Ziel einer zeitlich gestaffelten Freisetzung. Eine derartige räumlich gestaffelte Anordnung ist beispielsweise die schicht- oder phasenweise Anordnung der Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen, für die sich beispielsweise die weiter oben ausgeführte schichtweise Tablettierung oder das schichtweise Eingießen flüssiger Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische und deren nachfolgende Verfestigung durch Erstarren und/oder Kristallisation eignen. Da ein Zutritt des Lösungsmittels zu diesen in den wasserunlöslichen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoffen oder Aktivstoffgemischen nur über die Öffnungsfläche der Aufnahmemulde erfolgen kann, führt diese schichtweise Anordnung zur Freisetzung derjenigen Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische, welche sich an der Oberfläche eines solchen mehrphasigen Gemischs befinden. Die Phasen werden folglich zeitlich versetzt abgetragen, deren Inhaltsstoffe werden zeitlich versetzt freigesetzt.

[0074] Ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu begrenzen, lassen sich zusammenfassend für die zeitlich kontrollierte Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen im Rahmen des erfindungsgemäßen Dosierverfahrens folgende Vorgehensweisen nennen:

- Einsatz einer oder mehrerer wasserlöslicher Folien, wobei diese Folien bevorzugt eine temperaturabhängige Löslichkeit aufweisen.
- Einsatz von Beschichtungen, wobei diese Beschichtungen zum einen anstelle einer wasserlöslichen Folie eine Aufnahmemulde abdecken können, zum anderen aber auch in Form von Beschichtungen von in den Aufnahmemulden befindlichen partikulären Mitteln eingesetzt werden können. Die Beschichtungen können sich untereinander in ihrer Löslichkeit unterscheiden.
- Einsatz von schmelzbaren Matrices, wobei sich diese in ihrem Schmelzpunkt oder Schmelzbereich unterscheiden.
- Kombinationen der vorgenannten Methoden.

[0075] Die zuvor beschriebenen Methoden zur zeitlich kontrollierten Freisetzung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffgemischen sind selbstverständlich nicht Selbstzweck, sondern dienen der gezielten Steuerung der dem semiautomatischen Dosierverfahren nachfolgenden Prozesse. So umfaßt ein Programm für die maschinelle Reinigung von Geschirr in der Regel verschiedene Reinigungsgänge, wobei die Art und Anzahl dieser Reinigungsgänge durch den Verbraucher mittels einer Programmwahl bestimmt werden können. Beispiele für derartige Reinigungsgänge sind der Vorspülgang, Zwischen- und Hauptspülgänge oder der Klarspülgang. All diese unterschiedlichen Reinigungsgänge bedürfen für ein optimales Ergebnis der gezielten Dosierung entsprechender Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische. So ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt die Anzahl der pro Dosiereinheit zu Verfügung stehenden Aufnahmemulden der Anzahl der gewünschten Reinigungsgänge anzupassen, wobei die rechtzeitige Freisetzung der in den Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoffe oder Aktivstoffgemische nach den zuvor beschriebenen Mechanismen erfolgen kann. Ohne der detaillierten Auflistung der durch das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt dosierten Aktivstoffe vorgreifen zu wollen und ohne die vorliegende Erfindung zu begrenzen, sollen in der Folge einige im Falle des maschinellen Geschirrspülens bevorzugte Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen beschrieben werden:

[0076] Aktivstoffzubereitungen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren während des Vorspülgangs eindosiert werden, beinhalten vorzugsweise Alkaliquellen oder Ätzalkaliquellen, wie beispielsweise Silikate, Carbonate, Natrium- oder Kaliumhydroxid und/oder Cobuilder (vorzugsweise Citronensäure) und/oder Enzyme (vorzugsweise Lipasen oder Amylasen). Bevorzugte Aktivstoffe für den Klarspülgang sind beispielsweise nichtionische Tenside.

[0077] Bezüglich der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens semiautomatisch dosierten Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen bestehen Beschränkungen lediglich in der chemischen Verträglichkeit dieser Stoffe oder Stoffgemische mit dem. verpackungsbildenden wasserunlöslichen Behältnis, der wasserunlöslichen Schutzfolie bzw. der weiteren optional einsetzbaren wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Folie. Bevorzugt werden jedoch solche Verfahren, bei denen der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) aus der Gruppe der Anstrichstoffe, Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Düngemittel, Futtermittel, Kosmetika, Lebensmittel, Pflanzenschutzmittel und/oder Wasch- und Reinigungsmittel stammt/stammen.

[0078] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bezieht sich jedoch auf die Dosierung von wasch- und reinigungsaktiven Substanzen und daher wird insbesondere ein Verfahren bevorzugt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich bei der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) (eine) wasch- und reinigungsaktive Substanz(en) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Builder, Cobuilder, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Hydrotupe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungs-inhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel und/oder UV-Absorber.

[0079] Diese bevorzugten Inhaltsstoffe sollen in der Folge genauer beschrieben werden.

Builder

[0080] Durch das vorliegenden erfindungsgemäße Verfahren können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe dosiert werden, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

[0081] 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 β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0082] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, - daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0083] Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

[0084] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen 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 Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0085] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Ortho-

phosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0086] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

[0087] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0088] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist

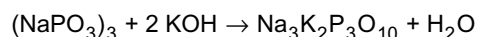
[0089] in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0090] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0091] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0092] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

[0093] Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0094] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus

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

[0095] Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bevorzugte Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen können auch Natrium- und/oder Kaliumhydroxid enthalten. Ein Verzicht auf Natrium- und/oder Kaliumhydroxid als Alkaliquelle hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn als Zinksalze Zinkgluconat, Zinkformiat und Zinkacetat eingesetzt werden.

Cobuilder

[0096] Als organische Cobuilder können in den Aufnahmemulden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0097] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0098] 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 milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0099] Als Builder 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.

[0100] 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.

[0101] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0102] 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 in der Folge ausführlich beschrieben.

[0103] Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

[0104] Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrtteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrtteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

[0105] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrtteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0106] Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte "Reinigbarkeit" der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln

ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

[0107] Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinnngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirrob-
fläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klar-
spülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

[0108] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,



[0109] in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, einoder mehrfach ungesättigten Al-
kenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vor-
stehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder
verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0110] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I 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.

[0111] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,



[0112] in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, einoder mehrfach ungesättigten Al-
kenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vor-
stehend definiert oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder
verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergrup-
pe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)
-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0113] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IIIa, IIIb und/oder IIIc,



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

[0114] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure
(X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel IIIa),
2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel IIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-
1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel IIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X
= -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel IIIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel IIIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂
in Formel IIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel IIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-
O-C₆H₄- in Formel IIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH₂ in
Formel IIIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel IIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIIa), 3-Sulfo-
propylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel IIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in For-
mel IIIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel IIIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel
IIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0115] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbin-
dungen 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).

[0116] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel I.



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

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel II



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

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

[0117] 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 IIIa, IIIb und/oder IIIc:

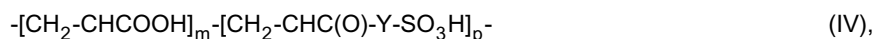


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

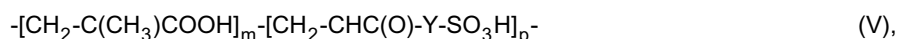
[0118] Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0119] So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



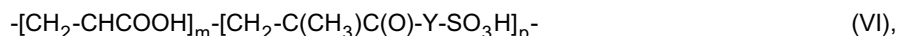
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, 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.

[0120] 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 V

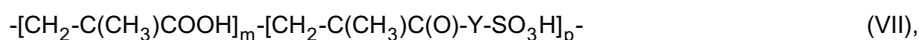


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, 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.

[0121] 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 VI

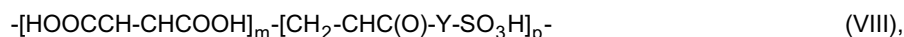


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, 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, 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 VII

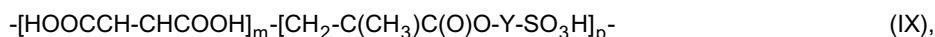


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, 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.

[0122] 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 VIII

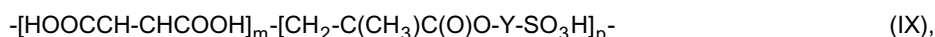
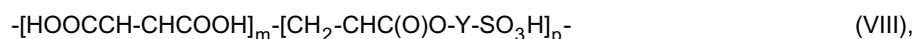
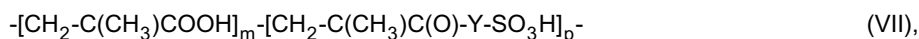
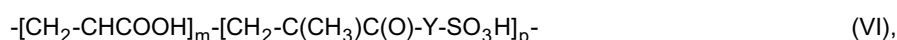
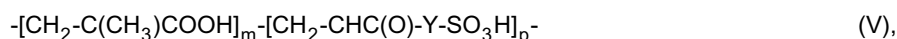
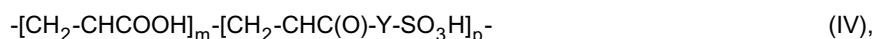


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, 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 und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 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 $-\text{NH-C(CH}_3\text{)}_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}-$ steht, bevorzugt sind.

[0123] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII und/oder IX



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 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3\text{)}_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}-$ steht, bevorzugt sind.

[0124] 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.

[0125] 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.

[0126] 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.

[0127] 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 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0128] 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.

[0129] 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® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

[0130] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei einer Kombination erfindungsgemäßer Zinksalze, insbesondere von Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkcitrat, Zinkgluconat, Zinklactat und/oder Zinkacetat mit den zuvor beschriebenen Sulfonsäuregruppe-haltigen Copolymeren in einem MGSM die korrosionsinhibierende Wirkung der Zinksalze deutlich verstärkt wird, also folglich die Menge des eingesetzten Zinksalzes reduziert werden kann. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten daher neben Gerüststoff(en) sowie optional weiteren Bestandteilen von Reinigungsmitteln auch ein oder mehrere Zinksalze, vorzugsweise aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkcitrat, Zinkgluconat, Zinklactat und/oder Zinkacetat sowie ein oder mehrere Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Zinksalz (berechnet auf Zn^{2+}) zu Sulfonsäuregruppenhaltigem Copolymer liegt bei einem solchen bevorzugten maschinellen Geschirrspülmittel zwischen 20:1 und 1:500, insbesondere zwischen 1:1 und 1:400 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:250.

[0131] 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 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

[0132] 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.-%.

[0133] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0134] 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.

[0135] Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0136] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0137] 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.

[0138] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0139] 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_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0140] 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.-%.

[0141] 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.

[0142] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hy-

droxyethan-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.

[0143] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0144] Bevorzugte Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate in Mengen von 0,1 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

Tenside

[0145] Bevorzugte Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen enthalten im Rahmen in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

[0146] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0147] Weitere geeignete Anionentenside 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.

[0148] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

[0149] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0150] Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobemsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobemsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0151] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behen-

säure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0152] 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.

[0153] Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0154] 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.

[0155] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, 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 Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

[0156] 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.

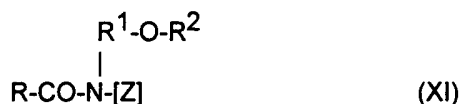
[0157] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0158] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (X),



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

[0159] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XI),

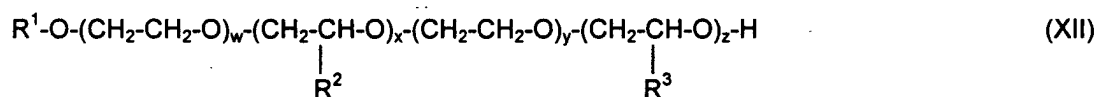


in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder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

[0160] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0161] Bei Aktivstoffen oder Aktivstoffzubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylidenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C₁₀ bis C₁₈, bevorzugt zwischen C₁₂ und C₁₆, wie z. B. C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-, C₁₄-, C₁₅-, C₁₆-, C₁₇- und C₁₈-Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylidenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

[0162] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylidenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel XII enthalten



in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃; -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0163] Die bevorzugten Niotenside der Formel XII lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylidenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel XII kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R¹ in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0164] Als Alkylidenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylidenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. -CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugte maschi-

nelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-CH_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

[0165] Zusammenfassend sind zum Einsatz als Aktivstoffe oder in Aktivstoffzubereitungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0166] Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen 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 $43,3^\circ\text{C}$, enthalten.

[0167] Zusätzlich zu den in den Mitteln enthaltenen Niotensiden sind nichtionische Tenside geeignet, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, wie 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.

[0168] Bevorzugte, 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.

[0169] 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.

[0170] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

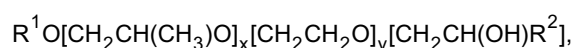
[0171] Demnach enthalten besonders bevorzugte Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0172] 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 Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen 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.

[0173] 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.

[0174] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0175] Ein(e) weitere(r) bevorzugte(r) erfindungsgemäße(r) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung 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.

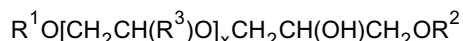
[0176] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



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.

[0177] 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.

[0178] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



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

[0179] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind in dem erfindungsgemäßen Verfahren Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) 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.

[0180] 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 Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0181] Im Rahmen des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, daß die Aktivstoffe/Aktivstoffzubereitungen Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung, enthalten.

Bleichmittel

[0182] Bleichmittel und Bleichaktivatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein Aktivstoff bzw. eine Aktivstoffzubereitung kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0183] "Natriumpercarbonat" ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxyhydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ g cm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

[0184] Natriumcarbonatperoxyhydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung "Natriumpercarbonat" sich in der Praxis durchgesetzt.

[0185] Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wässriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wässrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

[0186] Die Aktivstoffe bzw. Aktivstoffzubereitungen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

[0187] Als Bleichmittel können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0188] Vorteilhafte Aktivstoffe bzw. Aktivstoffzubereitungen enthalten im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung.

Bleichaktivatoren

[0189] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. 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 Alky-

lendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte

mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.
[0190] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0191] Erfindungsgemäß werden Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen bevorzugt, die einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/-Aktivstoffzubereitung, enthalten.

[0192] Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Bleichaktivatoren gehören weiterhin die "Nitrilquats", kationische Nitrile der Formel (XIII),



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

[0193] Unter die allgemeine Formel (XIII) fällt eine Vielzahl von kationischen Nitrilen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Mit besonderem Vorteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dabei kationische Nitrile, in denen R¹ für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht. R² und R³ sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl, wobei einer oder beide Reste vorteilhaft auch noch ein Cyanomethylenrest sein kann.

[0194] Aus Gründen der leichteren Synthese sind Verbindungen bevorzugt, in denen die Reste R¹ bis R³ identisch sind, beispielsweise (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, oder (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, wobei X⁻ vorzugsweise für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist.

[0195] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Aktivstoffe bzw. Aktivstoffzubereitungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das kationische Nitril der Formel (XIII) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/-Aktivstoffzubereitung, enthalten.

Enzyme

[0196] 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 kön-

nen 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 Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten 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.

[0197] Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -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.

[0198] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung.

Farbstoffe

[0199] Um den ästhetischen Eindruck von Aktivstoff bzw. Aktivstoffzubereitung zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel.

[0200] Bevorzugt für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

[0201] Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Duftstoffe

[0202] Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

[0203] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.

-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylnacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

[0204] Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Korrosionsschutzmittel

[0205] Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spül-gutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschi-nellen Geschirrspülens 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 einge-setzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reini-gerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxak-tive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gal-lussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorgani-sche 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 sowie den Mangankomplexen

$[\text{Me-TACN}]\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,

$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,

$[\text{Me-TACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-O})(\text{m-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ und

$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-O})(\text{m-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$, wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclo-nonan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0206] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Aktivstoffe oder Aktivstoffzubereitungen bevorzugt, die zu-sätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisben-zotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Men-gen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den/die gesamte(n) Aktivstoff/Aktivstoffzubereitung, enthalten.

[0207] Neben den zuvor beschriebenen Silberschutzmitteln, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Verbindungen als Korrosionsschutzmittel bezeichnet, die eine Glaskorrosion während des Reinigungsvorgangs beim maschinellen Geschirrspülen verhindern oder reduzieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Mittel sind dabei die Magnesiumund/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischen Säuren, insbesondere das Zinkoleat, das Zinkstearat, das Zinkgluconat, das Zinkacetat, das Zinklactat und/oder das Zinkcitrat.

[0208] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung von wasserunlöslichen Behältnissen, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens einen in dieser Aufnahmemulde befindlichen Aktivstoff sowie mindestens eine diese Aufnahmemulden verschließende wasserunlösliche Schutzfolie und mindestens eine zwischen dieser/diesen wasserunlöslichen Folie(n) und dem wasserunlöslichen Behältnis befindlichen wasserlöslichen Folie zur Dosierung von Aktivstoffen, sowie ein wasserunlösliches Behältnis, umfassend mindestens zwei Aufnahme-mulden sowie mindestens eine in diesen Aufnahmemulden befindliche Aktivsubstanz, mindestens eine diese Aufnahme-mulden vollständig verschließende wasserunlösliche Folie und mindestens eine zwischen dieser/diesen wasserun-löslichen Folie(n) und dem wasserunlöslichen Behältnis befindliche wasserlösliche Folie. Bezüglich bevorzugter Aus-führungsform der zuvor offenbarten Verwendung und des offenbarten Mittels wird, um Wiederholungen zu vermeiden, auf die Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der dort bevorzugten Ausführungsformen verwiesen. Alle dort gemachten Angaben, insbesondere bezüglich der eingesetzten Materialien von wasserunlöslichem Behältnis, wasserunlöslicher Folie, wasserlöslicher Folie sowie deren Anzahl, Größe und Dicke aber auch bezüglich der Halte-

vorrichtung gelten sinngemäß ebenso für die Verwendung eines erfindungsgemäßen wasserunlöslichen Behältnisses wie auch für dieses wasserunlösliche Behältnis selbst.

[0209] Da gemäß den vorstehenden Ausführungen die erfindungsgemäß bevorzugte Haltvorrichtung nicht notwendigerweise integrativer Teil des erfindungsgemäßen wasserunlöslichen Behältnisses ist, ist ein

Kit of parts für die Dosierung von Aktivstoffen, umfassend ein vorstehend beschriebenes erfindungsgemäßes, wasserunlösliches Behältnis und eine Haltevorrichtung ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dosierung von Aktivstoffen und/oder Aktivstoffzubereitungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** von einem wasserunlöslichen Behältnis, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens eine(n) in diesen Aufnahmemulden befindlichen Aktivstoff und/oder Aktivstoffzubereitung, wobei jede dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen ist, mindestens eine dieser wasserunlöslichen Schutzfolien entfernt wird und das Behältnis derart mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird, daß der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen freigesetzt wird/werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn, elf, zwölf, dreizehn, vierzehn, fünfzehn, sechzehn, siebzehn, achtzehn, neunzehn, zwanzig, einundzwanzig, zweiundzwanzig, dreiundzwanzig, vierundzwanzig oder mehr Aufnahmemulden umfaßt und jede dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen ist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun, zehn, elf, zwölf, dreizehn, vierzehn, fünfzehn, sechzehn, siebzehn, achtzehn, neunzehn, zwanzig, einundzwanzig, zweiundzwanzig, dreiundzwanzig, vierundzwanzig oder mehr Aufnahmemulden umfaßt und jeweils zwei, drei, vier oder mehr dieser Aufnahmemulden durch eine einzelne wasserunlösliche Schutzfolie verschlossen sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis vor Entfernen der Schutzfolie im Innern einer Geschirrspülmaschine befestigt und nach Entfernen der Schutzfolie beim Ablauf eines Reinigungsprogramms mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Befestigung durch eine Haltevorrichtung im Innern der Vorrichtung oder durch eine an dem wasserunlöslichen Behältnis befindliche Haltevorrichtung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis in der Haltevorrichtung relativ zu dieser Haltevorrichtung oder einem Teil dieser Haltevorrichtung zu bewegen ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis aus wasserunlöslichen Polymeren und/oder Polymergemischen besteht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserunlösliche Behältnis eine Tiefziehform ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wanddicke des wasserunlöslichen Behältnisses zwischen 5 µm und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 1000 µm und insbesondere zwischen 50 µm und 500 µm beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, daß** die wasserunlösliche Schutzfolie aus wasserunlöslichen Polymeren und/oder Polymergemischen besteht.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der wasserunlöslichen Schutzfolie zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 500 µm und insbesondere zwischen 10 µm und 200 µm beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, daß** die mit der wasserunlöslichen Schutzfolie verschlossenen Aufnahmemulden ein Volumen von 1 ml bis 1000 ml, vorzugsweise von 1 ml bis 100 ml und insbesondere von 1 ml bis 50 ml aufweisen.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Quotient der dimensionslosen Öffnungsfläche der Aufnahmemulden und des dimensionslosen Volumens der Aufnahmemulden mindestens 0,1, besonders bevorzugt mindestens 0,2 und insbesondere mindestens 0,4 beträgt.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der/die Aktivstoff(e)/Aktivstoffzubereitung(en) in fester und/oder gelförmiger und/oder nichtwässriger-flüssiger Form in der Aufnahmemulde vorliegen.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich zwischen der wasserunlöslichen Folie und dem wasserunlöslichen Behältnis eine wasserlösliche Folie befindet, welche nach Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie die Aufnahmemulde(n) vollständig verschließt, sich jedoch bei Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen auflöst.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich zwischen der wasserunlöslichen Folie und dem wasserunlöslichen Behältnis zwei, drei, vier oder mehr gleiche und/oder unterschiedlichen wasserlöslichen Folien befinden, die nach Entfernen der wasserunlöslichen Schutzfolie jeweils eine, zwei, drei oder mehr Aufnahmemulde(n) vollständig verschließen, sich jedoch bei Kontakt mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen auflösen.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich die wasserlöslichen Folien durch ihre Dicke und/oder ihre Zusammensetzung unterscheiden.
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der wasserlöslichen Folie zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 500 µm und insbesondere zwischen 10 µm und 200 µm beträgt.
- 35 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Folie aus (acetalisiertem) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Stärke und Stärkederivat(en), Cellulose und Cellulosederivat(en), insbesondere Methylcellulose, und/oder Mischungen dieser Substanzen besteht.
- 40 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufnahmemulde mindestens zwei Aktivstoffe und/oder Aktivstoffzubereitungen enthält, deren Freisetzungsgeschwindigkeit durch Dispersions- und/oder Lösungsvorgänge in das Wasser oder die wässrigen Lösungen oder Wasser-haltigen Lösungen sich unterscheidet.
- 45 21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich die Freisetzungsgeschwindigkeit der Aktivstoffe und/oder der Aktivstoffzubereitungen aufgrund verschiedener Löslichkeit, verschiedener Schmelztemperatur, verschiedener Beschichtung und/oder verschiedener räumlicher Anordnung dieser Aktivstoffe in der Aufnahmemulde unterscheidet.
- 50 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) aus der Gruppe der Anstrichstoffe, Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Düngemittel, Futtermittel, Kosmetika, Lebensmittel, Pflanzenschutzmittel und/oder Wasch- und Reinigungsmittel stammt/stammen.
- 55 23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** der/die Aktivstoff(e) und/oder die Aktivstoffzubereitung(en) (eine) wasch- und reinigungsaktive Substanz(en) enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Builder, Cobuilder, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungs-inhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel und/oder UV-Absorber
24. Verwendung von wasserunlöslichen Behältnissen, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden und mindestens

einen in dieser Aufnahmemulde befindlichen Aktivstoff sowie mindestens eine diese Aufnahmemulden verschließende wasserunlösliche Schutzfolie und mindestens eine zwischen dieser/diesen wasserunlöslichen Folie(n) und dem wasserunlöslichen Behältnis befindlichen wasserlöslichen Folie zur Dosierung von Aktivstoffen.

5 **25.** Wasserunlösliches Behältnis, umfassend mindestens zwei Aufnahmemulden sowie mindestens eine in diesen Aufnahmemulden befindliche Aktivsubstanz, mindestens eine diese Aufnahmemulden vollständig verschließende wasserunlösliche Folie und mindestens eine zwischen dieser/diesen wasserunlöslichen Folie(n) und dem wasserunlöslichen Behältnis befindliche wasserlösliche Folie.

10 **26.** Kit of parts für die Dosierung von Aktivstoffen, umfassend ein Mittel gemäß Anspruch 26 und eine Haltevorrichtung.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 1944

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 2 514 887 A (MCDOW THOMAS B) 11. Juli 1950 (1950-07-11) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 27; Ansprüche *	1-4,22, 25	C11D17/04 D06F39/02 A47L15/44 B65D81/32 B65D65/46
A	DE 298 11 241 U (KAUT ANDREAS) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 2, Zeile 8 - Zeile 25; Ansprüche; Abbildung 1 *	1,5,22, 25,26	
D,A	DE 195 40 608 A (BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE) 7. Mai 1997 (1997-05-07) * Ansprüche *	1,5,22, 25	
A	EP 0 218 964 A (ROTH GMBH CHEMISCHE) 22. April 1987 (1987-04-22) * Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 2; Abbildungen *	1,5,22, 25	
A	EP 0 553 058 A (MIELE & CIE) 28. Juli 1993 (1993-07-28) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 47; Ansprüche *	1,5,25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	GB 2 351 062 A (COLE PATRICK JOHN WILLIAM ;RAPSON DALMIAN FRANK (GB)) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) * Anspruch 1; Abbildungen *	1	C11D D06F A47L B65D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2003	Prüfer Grittern, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1944

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-02-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2514887 A	11-07-1950	KEINE	
DE 29811241 U	17-09-1998	DE 29811241 U1	17-09-1998
DE 19540608 A	07-05-1997	DE 19540608 A1	07-05-1997
EP 0218964 A	22-04-1987	DE 8528477 U1	27-02-1986
		AT 88212 T	15-04-1993
		DE 3688275 D1	19-05-1993
		EP 0218964 A2	22-04-1987
EP 0553058 A	28-07-1993	AT 146058 T	15-12-1996
		DE 4301052 A1	22-07-1993
		DE 59304706 D1	23-01-1997
		EP 0553058 A1	28-07-1993
		ES 2098014 T3	16-04-1997
GB 2351062 A	20-12-2000	AU 7422301 A	24-12-2001
		WO 0196192 A1	20-12-2001
		US 2001052523 A1	20-12-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82