

(19)



(11)

**EP 1 348 017 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**11.11.2009 Patentblatt 2009/46**

(51) Int Cl.:  
**C11D 11/00** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 17/04** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 1/14** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 1/22** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 1/29** <sup>(2006.01)</sup>

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**08.03.2006 Patentblatt 2006/10**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/014810**

(21) Anmeldenummer: **01991852.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/053695 (11.07.2002 Gazette 2002/28)**

(22) Anmeldetag: **14.12.2001**

(54) **TENSIDHALTIGE WASCHMITTEL-, SPÜLMITTEL- ODER REINIGUNGSMITTELPORION**

PORTION OF WASHING AGENT, RINSING AGENT OR CLEANING AGENT, CONTAINING  
SURFACTANTS

PORTION D'AGENT DE LAVAGE, D'AGENT DE RINCAGE OU D'AGENT DE NETTOYAGE  
CONTENANT DES TENSIOACTIFS

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **05.01.2001 DE 10100339**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.10.2003 Patentblatt 2003/40**

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

(72) Erfinder:  
• **ESCHER, Thomas  
50668 Köln (DE)**  
• **RIEBE, Hans-Jürgen  
42697 Solingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 337 568 EP-A- 0 388 105**  
**EP-A- 0 846 754 WO-A-00/24856**  
**WO-A-01/00781 WO-A-01/24779**  
**WO-A-01/25390 WO-A-01/25393**  
**WO-A-92/01037 WO-A-99/24547**  
**DE-A- 19 521 140 FR-A- 2 666 349**  
**GB-A- 955 896 US-A- 3 198 740**  
**US-A- 3 277 009 US-A- 4 115 292**  
**US-A- 4 126 561 US-A- 4 176 079**  
**US-A- 4 973 416 US-A- 5 234 615**  
**US-A- 6 133 214**

• **'Römpp Chemie Lexikon', Bd. 9, 1995,  
STUTTGART Seite 4014**

**EP 1 348 017 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine tensidhaltige Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion und betrifft insbesondere eine tensidhaltige Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die von einer Um-

hüllung umgeben ist und in ihrem Innern ein feinverteiltes Gas enthält.

**[0002]** Tensidhaltige Zubereitungen mit darin enthaltenen feinverteilten Gasen sind bekannt und können beispielsweise als tensidhaltige Schäume vorliegen, wie sie für viele Anwendungen erhältlich sind. So können Rasiercremes als Schäume bereitgestellt werden, können das Haar festigende oder anderweitig konditionierende Mittel aufgeschäumt werden, können Reiniger für Glasflächen und andere harte Oberflächen, beispielsweise im Bereich Bad und/oder Küche, in Schaum-Form aufgetragen werden und können Reiniger für Teppiche und Polster vorteilhafterweise als Schäume aufgetragen bzw. appliziert werden. In jüngerer Zeit wurde auch von reinigenden bzw. Flecken beseitigenden Mitteln für Textilien berichtet, die in Form eines Schaums auf zu reinigende Stellen bzw. Flecken aufgetragen werden. Der Schaum ermöglicht eine gewisse "Standzeit" des reinigenden Mittels auf der zu reinigenden Stelle bzw. auf dem Flecken, ohne die Zusammensetzung des reinigenden Mittels stark in Richtung auf eine hohe Viskosität verändern zu müssen, die früher ein Mittel dazu war, den Reiniger an der Stelle zu halten, an der seine Einwirkung erwünscht war.

**[0003]** Tensidhaltige Schäume sind auch in der Druckschrift WO 97/03176 (The Procter & Gamble Company) beschrieben. Die in der genannten Druckschrift auch als "mousses" bezeichneten Schäume sollen leicht dosierbar und in Wasser lösbar, suspendierbar oder emulgierbar sein, wenn sie eine Rohdichte  $< 250 \text{ g/l}$  haben, an der Luft unter durch Standardmessung definierten Bedingungen eine Stabilität (oder Kollabierzeit auf das halbe Schaum-Volumen) von  $\geq 15 \text{ s}$  haben und auf Wasser einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  - ebenfalls unter Standard-Bedingungen - eine Stabilität von  $< 2 \text{ h}$  haben. Außer durch die Wahl von  $\text{CO}_2$  als Treibmittel sind der Druckschrift keine Maßnahmen dazu zu entnehmen, wie eine geringe Schaumstabilität auf Wasser bzw. ein schnelles Lösen, Suspendieren oder Emulgieren des Schaums in Wasser erreicht werden kann.

**[0004]** Ferner sind aus der US 4,115,292 Reinigungsgegenstände bekannt, die Enzyme eingebettet in einen wasserlöslichen Film und Reinigungsmittel umhüllt von einem weiteren wasserlöslichen Film enthalten. Die Reinigungsmittel können dabei fest oder flüssig sein.

**[0005]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung war ebenfalls eine Aufgabe, eine tensidhaltigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion bereitzustellen, deren Inhalt sich schnell in einem wäßrigen System oder in Wasser lösen, suspendieren oder emulgieren läßt. Im Gegensatz zum Stand der Technik sollte dies jedoch nicht mit einem aus einem Spendersystem entnommenen bzw. dosierten Schaum erreicht werden, sondern mit einer hinsichtlich der äußeren Form fixierten, tensidhaltigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion und insbesondere mit einer tensidhaltigen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, die von einer Umhüllung umgeben ist.

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß Anspruch 1.

**[0007]** Weiter betrifft die Erfindung auch ein Waschverfahren, ein Spülverfahren und ein Reinigungsverfahren unter Verwendung der nachfolgend im einzelnen beschriebenen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

**[0008]** Erfindungsgemäß umfaßt die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion einen Schaumformkörper mit mindestens einem Tensid, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren weiteren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Bestandteil(en), in einer in Wasser desintegrierbaren Umhüllung. Es kann ein Tensid eingesetzt werden, oder es können mehrere miteinander compatible, bevorzugt sich in ihren Eigenschaften (einschließlich in ihrem Schaumverhalten) ergänzende Tenside eingesetzt werden. Dabei können alle Tenside einem Tensid-Typ angehören; vorzugsweise werden jedoch bei Verwendung mehrerer Tenside Tenside unterschiedlichen Typs verwendet, beispielsweise ein oder mehrere Aniontensid(e) zusammen mit einem oder mehreren Niotensid(en).

**[0009]** Erfindungsgemäß sind anionische Tenside oder Aniontensid(e) enthaltende Tensidmischungen oder Tensid-compounds aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums und Schaumverhaltens deutlich bevorzugt.

**[0010]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $\text{C}_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus  $\text{C}_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $\text{C}_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0011]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte 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 sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis

22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0012]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0013]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie können in Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens bereits in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

**[0014]** Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit 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.

**[0015]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

**[0016]** 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 oder auch Monoisopropylamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

**[0017]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer Tensid(e), enthalten, jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

**[0018]** Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Beschränkungen im Weg. Eine bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion gemäß der Erfindung weist jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Portion, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkohol(ether)sulfate, wobei bevorzugte Portionen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkohol(ether)sulfat (e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, enthalten.

**[0019]** In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann eine erfindungsgemäße Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion anstelle des/der anionischen Tenside(s) oder zusätzlich zu dem/den anionischen Tensid(en) wenigstens ein nicht-ionisches, kationisches und/oder zwitterionisches Tensid umfassen.

**[0020]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) 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 und/oder -propoxylate 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 und/oder PO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Auch entsprechende propoxylierte Verbindungen sind verwendbar, genauso wie auch Verbindungen, die neben EO auch PO enthalten. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade bzw. Propoxylierungs-

grade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate und/oder -propoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO bzw. PO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO und/oder PO.

**[0021]** Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nicht-ionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

**[0022]** 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 steht 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.

**[0023]** Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Portionen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Portion, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

**[0025]** 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 bzw. propoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0026]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  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.

**[0027]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^4$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -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.

**[0028]** [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 beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0029]** Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind. Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Schaum-Formkörpern bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

**[0030]** In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Portionen um Waschmittel handelt, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

**[0031]** In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist auch bei Reinigungs- bzw. Geschirrspülmitteln nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

**[0032]** Für den Inhalt der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen geeignete Gase können grundsätzlich alle denkbaren Gase sein, deren Verwendung ökonomisch vertretbar ist, die nicht mit einer oder mehreren anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in nachteiliger Weise in Wechselwirkung treten, die für den Verbraucher bei Lagerung und Gebrauch der Portionen nicht schädlich sind und die keine nachteilige Wirkung auf das Waschgut, Spülgut oder zu reinigende Gut haben. Als Gase kommen beispielsweise Einzelstoffe aus der Gruppe Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon, Distickstoffoxid, Stickstoffmonoxid, Fluorkohlenstoff(e) wie beispielsweise CFC, HCFC und HFC und Alkan(e) wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan oder Hexan infrage. Die genannten Gase können einzeln oder in beliebigen Mischungen (auch Mischungen in beliebigen Mengenverhältnissen der beteiligten Gase untereinander) von zwei oder mehr von Ihnen Verwendung finden.

**[0033]** Unter bestimmten Bedingungen bildet das Gas/bilden die Gase zusammen mit anderen waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponenten der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen einen Schaum. Der aus dem/den Tensid(en) bzw. ihren Lösungen in Wasser und dem/den Gas(en) gebildete Schaum ist eine Dispersion von Gas(en) in einer relativ kleinen flüssigen Phase, wobei die die Tensid(e) umfassende Phase die kontinuierliche flüssige Phase ist und die Gasphase hierin dispergiert ist. Typischerweise haben die Gasblasen der dispergierten Phase eine mehr oder weniger breite Verteilung der Größe; die Werte der Blasengröße können herstellungsbedingt im Bereich von 1 nm bis 10 mm schwanken. Die mittlere Blasendurchmesser liegt bevorzugt im Bereich von 2 nm bis 1 mm. Natürlich können auch kleinere oder größere Gasblasen realisiert werden.

**[0034]** Als weitere Komponente umfassen die Schaum-Formkörper gemäß der vorliegenden Erfindung eine in Wasser desintegrierbare Umhüllung. Darunter wird eine vollständig die anderen Komponenten der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion umgebende und diese zumindest mechanisch, weiter bevorzugt auch weitgehend gas- und feuchtigkeitsdicht von der Außenumgebung abschirmende Umhüllung verstanden. Diese muß in Wasser desintegrierbar sein, also sich entweder ganz auflösen, was erfindungsgemäß bevorzugt ist, oder sich in Abhängigkeit von bestimmten Parametern wie Temperatur, Elektrolytkonzentration, pH-Wert, Enzymkonzentration oder anderer Parameter in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte sukzessive vollständig oder partiell lösen.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein wasserlösliches Polymer-Material. Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion eine Umhüllung aus einem oder mehreren wasserlöslichen Polymer-Material(ien) umgibt oder daß mehrere Umfassungen aus gleichen oder unterschiedlichen Materialien enthalten sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das Vorhandensein einer Umhüllung bevorzugt, was Vorteile bei der Materialwahl und auch im Hinblick auf das Erfordernis bringt, daß sich das wasserlösliche Polymer-Material letzten Endes rückstandsfrei in der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte lösen muß. Die Umhüllung(en) kann/können aus einem einzigen wasserlöslichen Polymer-Material oder kann/können aus mehreren verschiedenen Polymer-Materialien gebildet sein, die gegebenenfalls unterschiedliche Löslichkeit in Wasser aufweisen können. Im Hinblick auf die vorliegende Aufgabenstellung kann erfindungsgemäß die Verwendung mehrerer verschiedenen Polymer-Materialien besonders bevorzugt sein, worauf nachfolgend gesondert eingegangen wird.

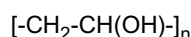
**[0036]** Die spezielle Form der in Wasser desinterierbaren Umhüllung der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion der vorliegenden Erfindung ist nicht kritisch. So können die Umhüllungen flächig ausgebildet sein oder auch in Form von Kapseln oder ähnlichen Formkörpern vorliegen. Bevorzugt sind natürlich Formkörper, die eine maximale Kontaktfläche zwischen der Flotte und der zu desintegrierenden Umhüllung sicherstellen.

**[0037]** Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein wasserlösliches Polymer unterschiedlicher Schichtdicke umfaßt. Bei gleichbleibendem Material lösen sich die Bereiche der Umhüllung mit geringerer Schichtdicke schneller als diejenigen mit größerer Schichtdicke, so daß sich mit fortschreitendem Lösungsprozeß der Umhüllung in Wasser eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung ausbildet. Durch die Poren oder Löcher kann Wasser in das Innere der Umhüllung eintreten, den von der Umhüllung umgebenen Inhalt der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion sukzessive lösen und durch die Poren oder Löcher nach außen, d. h. in die Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte, transportieren.

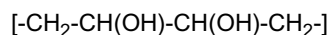
**[0038]** Ein ähnlicher Effekt kann sich bei einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einstellen, gemäß der die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein Polymer-Material mit Bereichen guter Wasserlöslichkeit und mit Bereichen weniger guter Wasserlöslichkeit umfaßt. Dies kann Resultat einer unterschiedlichen Wasserlöslichkeit des Polymers selbst sein, beispielsweise durch seine unterschiedliche chemische Natur (Beispiel: Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Acetalisierungsgrad), oder kann Resultat der Tatsache sein, daß Polymere mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gezielt gemischt werden oder daß in Polymer-Materialien mit beispielsweise weniger guter Wasserlöslichkeit andere Materialien (beispielsweise gut wasserlösliche anorganische oder organische Salze) eingelagert sind, die bei Kontakt mit Wasser schnell in der Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte in Lösung gehen und so ebenfalls eine mit Poren oder Löchern versehene Struktur schaffen.

**[0039]** Als wasserlösliche Polymer-Materialien kommen grundsätzlich alle Polymer-Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase mehr oder weniger vollständig lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und Mischungen der genannten Materialien zugehören.

**[0040]** Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



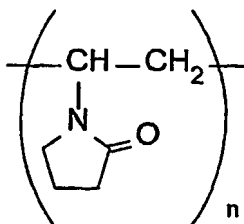
enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

**[0041]** Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2.500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von beispielsweise 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von beispielsweise etwa 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

**[0042]** Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

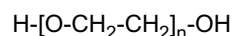
**[0043]** Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

**[0044]** Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

**[0045]** Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



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

**[0046]** Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird.

Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

**[0047]** Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen, deren Umhüllung aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

**[0048]** Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

**[0049]** Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

**[0050]** Bevorzugte Umhüllungen aus wasserlöslichem Polymer-Material bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Das wasserlösliche Polymer-Material, das die Umhüllung bildet, weist vorzugsweise

eine Dicke von 1 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , auf.

**[0051]** Diese wasserlöslichen Folien aus Polymer-Material können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert.

**[0052]** Es entspricht einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen bereitzustellen, die als in Wasser desintegrierbare Umhüllung eine Umhüllung aus einem kristallinen Material umfassen, wobei das kristalline Material organischer oder anorganischer Natur sein kann. Typische Beispiele organischer kristalliner Materialien sind alle wasserlöslichen kristallinen Materialien, insbesondere Zucker, während typische Beispiele anorganischer kristalliner Materialien wasserlösliche Salze, insbesondere Schwermetall-freie Salze sind. Besonders bevorzugt können dabei Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen sein, deren Umhüllungen aus einem kristallinen Material bestehen, das im Wasch-, Spül- oder Reinigungsprozeß eine spezielle Funktion übernehmen kann, wenn es durch den Lösevorgang in Wasser in die Waschflotte, Spülflotte oder Reinigungsflotte gelangt ist. Ein Beispiel hierfür sind Polyphosphate. Diese können im Wasser enthaltene Calcium- und Magnesium-Ionen komplexieren und dadurch dazu beitragen, daß eine Enthärtung des Wassers nicht separat (beispielsweise durch Salz-Zusatz in der Geschirrspülmaschine) durchgeführt werden muß.

**[0053]** Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen, deren Dichte - abhängig von den Komponenten (z. B. des Schaums) - im Bereich von 0,8 bis 1,7 g/ml liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 1,5 g/ml liegt. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit einer derartigen Dichte können kostengünstig hergestellt werden, da preiswert zur Verfügung stehende Gase oder Gasgemische ansonsten zu verwendende Lösungsmittel als Füllstoff ersetzen können. Die resultierenden, relativ großen Volumina der so hergestellten Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen haben darüber hinaus noch den weiteren Vorteil, daß dem gesetzlichen Erfordernis Rechnung getragen wird, derartige Formkörper in einer Größe herzustellen, daß ein Verschlucken der Portionen durch Kinder unmöglich ist.

**[0054]** Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform noch einen oder mehrere weitere(n) waschaktive(n), spülaktive(n) oder reinigungsaktive(n) Komponente(n) enthalten. Unter dem Begriff "waschaktive Komponente" oder "spülaktive Komponente" oder "reinigungsaktive Komponente" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie die oben näher beschriebenen Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß die Begriffe auf diese Substanzgruppen beschränkt sind.

**[0055]** Es werden unter dem Begriff "waschaktive Komponenten", "spülaktive Komponenten" oder "reinigungsaktive Komponenten" jedoch auch Waschlösungsmittel, Spülmittel oder Reinigungsmittel verstanden. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als "waschaktive Komponenten", "spülaktive Komponenten" oder "reinigungsaktive Komponenten" betrachtet.

**[0056]** Die in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen verwendbaren Tenside wurden bereits oben im Detail beschrieben.

**[0057]** Neben den Tensiden sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen können üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch Phosphate.

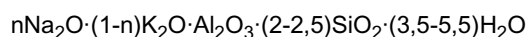
**[0058]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$



· yH<sub>2</sub>O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

**[0059]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 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 Natriumsilicaten 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 Silicate 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 Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

**[0060]** Ein gegebenenfalls eingesetzter feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z. B. Handelsprodukt: Doucil A24 der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

**[0061]** Selbstverständlich ist in den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

**[0062]** 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 deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

**[0063]** 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 70.000 g/mol.

**[0064]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung 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 Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

**[0065]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen.

**[0066]** Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure

oder 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 Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

**[0067]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Schaum-Formkörper an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0068]** Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B 0 727 448, Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten.

**[0069]** Insbesondere bevorzugt sich auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0070]** Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 43 03 320 und DE-A 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

**[0071]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0072]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 280 223. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0073]** 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 500.000 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 ist, welche ein DE von 100 besitzt. 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 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

**[0074]** Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind insbesondere aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 und EP-A 0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A 196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0075]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-Builder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in der Druckschrift US-A 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US-A 4,524,009 und US-A 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 150 930 und in der japanischen Patentanmeldung JP-A 93/339,896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0076]** Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-Builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

**[0077]** Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. 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 neutralreagieren-

den Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz 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 erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

**[0078]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

**[0079]** Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen einen oder mehrere weitere in Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

**[0080]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaissäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalamidoperoxy-capronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidoper-succinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaissäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure).

**[0081]** Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können 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-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

**[0082]** Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0083]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung 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.

**[0084]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus 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 oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulasehaltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um

sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0085]** Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

**[0086]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-Portion Enzyme zuzusetzen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

**[0087]** Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn - wie üblich - die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Umhüllung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, daß das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

**[0088]** Die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Wasch- bzw. Spül- bzw. Reinigungsmittel-Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden oder - wie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. 199 29 098.9 mit dem Titel "Wirkstoff-Portionspackung" beschrieben - in die wasserlöslichen, die Zubereitungen umhüllenden Materialien, also beispielsweise in die wasserlöslichen Folien, aber auch in die erfindungsgemäßen Kapseln oder Coatings eingearbeitet werden.

**[0089]** Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird, oder werden einer Teilportion (waschaktiven Zubereitung) einer Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

**[0090]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb<sup>R</sup> im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Speciality Chemicals.

**[0091]** Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können.

**[0092]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

**[0093]** Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-

Portionen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage, wie sie dem Wasch- und Reinigungsmittel-Fachmann bekannt sind und nachfolgend im einzelnen beschrieben werden.

**[0094]** Eine weitere Gruppe von Additiven sind Bleichkatalysatoren, insbesondere Bleichkatalysatoren für maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel. Verwendet werden hier Komplexe des Mangans und des Cobalts, insbesondere mit stickstoffhaltigen Liganden.

**[0095]** Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischen organischen Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern. Spezielle Beispiele können Triazole, Benzotriazole und deren Komplexe mit Metallen wie beispielsweise Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu sein.

**[0096]** Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen auch sogenannte Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern oder harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil oder ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits vorher mehrfach mit einer erfindungsgemäßen Portion, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen oder gereinigt wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

**[0097]** Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Wie bereits gesagt, kann der Zusatz auch zu einem Material einer wasserlöslichen Umfassung erfolgen, das die oder eine der waschaktive(n) Zubereitung(en) umfaßt. Um die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann daher möglich, das Kunststoffmaterial für die Umfassung entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt der gemäß Erfindung erzielt wird, auszunutzen oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen Portion zu halten. Dies ist jedoch weniger bevorzugt.

**[0098]** Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzyl-acetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

**[0099]** Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0100]** Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion.

**[0101]** Die Duftstoffe können direkt in die Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe

zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

**[0102]** Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material, insbesondere von einer entsprechenden Folie oder Kapsel umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einem aus mehreren Kammern bestehenden Beutel aus Folien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit machbar.

**[0103]** Gemäß zwei weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen mit einem in Innern der in Wasser desintegrierbaren Umhüllung herrschenden Druck des aufschäumenden Gases/der aufschäumenden Gase geschaffen, der mindestens gleich dem Atmosphärendruck ist, der jedoch - weiter bevorzugt - größer als Atmosphärendruck ist. Damit wird in vorteilhafter Weise ermöglicht, daß ein Eindringen von Feuchtigkeit in das Innere der Umhüllung erschwert wird und die im Innern enthaltenen Komponenten der Portion besser vor einem schädigenden Einfluß geschützt ist. Dies kann in einer alternativen Ausführungsform der Erfindung auch erreicht werden, indem man eine oder mehrere in der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion enthaltene Komponenten, die in Gefahr sind, in Gegenwart von Feuchtigkeit einem teilweisen oder vollständigen Aktivitätsverlust zu unterliegen, vor dem Zutritt von Wasser oder Feuchtigkeit durch ein Coating schützt.

**[0104]** Im Hinblick auf die Notwendigkeit, die desintegrierbare Umhüllung der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen vor einer vorzeitigen Desintegration durch Wasser zu schützen, sollte der Wassergehalt der Komponenten des Schaum-Formkörpers gemäß der Erfindung beschränkt werden. Er liegt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei höchstens 15 Gew.-%, weiter bevorzugt bei 1 bis 10 Gew.-%,

**[0105]** Bei der Herstellung der Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portionen kann man beispielsweise zwei Folien unterschiedlicher Zusammensetzung parallel ablaufen lassen und daraus die aus den beiden verschiedenen Materialien gebildeten Folien zusammensetzen. Die allgemeine Vorgehensweise ist als solche aus dem Stand der Technik wohl bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

**[0106]** Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Komponenten der Umhüllung nach der chemischen Synthese (Ausbildung der Bindungen wie vorstehend beschrieben) extrudiert und zu Granulaten verarbeitet werden, wofür - je nach der Temperaturstabilität der beteiligten Verbindungen - auch eine erhöhte Temperatur angewendet werden kann. Die erhaltenen Granulate werden bei Bedarf aufgeschmolzen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Plastifizierungsmittels, und werden dann z. B. nach herkömmlichen, an sich bekannten Verfahren zu Schlauchbeuteln verarbeitet.

**[0107]** Eine weitere, erfindungsgemäß anwendbare Verfahrensweise ist unter der Bezeichnung "rotary die"-Verfahren bekannt. Bei diesem laufen zwei vorher hergestellte Folien, die beispielsweise die vorstehend beschriebenen Charakteristiken haben können, in einem mehr oder weniger spitzen Winkel in den Walzenspalt eines Walzenpaares, dessen Oberflächen mit z. B. halbkugelförmigen Vertiefungen versehen sind. Auf der Höhe des Walzenspaltes wird in die zusammenlaufenden Folien die Mischung aus waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven "Inhalts-"Komponenten eingefüllt, die sich dann - in den beispielsweise halbkugelförmigen Vertiefungen - zu einer mit den Komponenten gefüllten Kugel-Portion mit einer vollständigen Umhüllung aus der Folie formen lassen. Auch dieses Verfahren ist allgemein bekannt und bedarf daher an dieser Stelle keiner weiteren Beschreibung.

**[0108]** Die Erfindung betrifft darüber hinaus auch noch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen von Wäsche, in dem man das Waschgut mit Wasser und einer oder mehreren Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion(en) gemäß der obigen detaillierten Beschreibung in Kontakt bringt.

**[0109]** Die Erfindung betrifft weiter ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen von Geschirr, Glas und Metall, in dem man das Spülgut mit Wasser in Kontakt bringt, in dem eine oder mehrere Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion(en) gemäß der obigen detaillierten Beschreibung der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind.

**[0110]** Die Erfindung betrifft abschließend auch ein Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, in dem man das zu reinigende Gut mit Wasser und einer oder mehreren Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion(en) nach der obigen detaillierten Beschreibung in Kontakt bringt.

**[0111]** Die Erfindung betrifft weiter auch ein Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, in dem man das zu reinigende Gut mit Wasser in Kontakt bringt, in dem eine oder mehrere Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion(en) gemäß der obigen detaillierten Beschreibung der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind.

**[0112]** Die Erfindung wird weiter durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

## Beispiele 1 bis 5

[0113] Es wurden die folgenden Rezepturen für Waschmittel auf an sich bekanntem Weg durch zusammengeben und Mischen der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt. Die Rezepturen wurden in was-  
 5 serlösliche PVA-Folien abgefüllt.

[0114] Die so hergestellten Waschmittel-Portionen konnten erfolgreich im Waschprozeß verwendet werden und er-  
 brachten hervorragende Waschleistungen.

Tabelle 1

Rezepturbeispiele für Waschmittel-Portionen					
Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
ABS-Pulver	-	20	15,5	-	20
Sulfofon 1218 G	-	-	-	1,5	-
Lutensol AO 7	-	-	-	-	10
Lutensol AO 5	-	-	-	-	15
Lutensol AO 3	-	-	-	-	10
Dehydol LT 7	-	35	27,6	-	-
Dehydol LS 5	38	-	-	-	-
Dehypon LS 54	17,73	21,85	-	-	-
Dehypon LS 52 R	-	-	-	61,6	-
Tixogel MP 250 = modifiziertes Schichtsilicat	-	-	-	0,6	-
Propylencarbonat	1,14	0,92	-	1,8	0,8
Thixatrol Plus	0,29	0,23	-	-	0,2
Perborat-monohydrat	15	-	19,3	14	-
TAED-Granulat	5	-	-	5,5	-
Propylenglykol	-	-	-	-	19
Triethylacetylcitrat	-	-	22,1	-	-
Tri-Natriumcitrat wasserfrei	15	10	-	10	-
Na-SKS-6	-	-	6,9	-	-
Soda	-	-	-	-	13,2
Sokalan CP 5-Pulver	3,2	5,2	5,5	-	5
Turpinal 2 NZ (HEDP 2Na-Salz)	1	1,2	1,1	1	1,2
Velvetol 251C = Soil repellent	-	-	-	0,2	-
UV-Absorber Tinosorb FD	-	-	0,1	-	-
opt Aufheller Tinopal CBS-X	0,1	0,1	-	0,1	0,1
Siliconentschäumer VP1132	0,5	0,5	0,3	0,2	0,5
Parfüm	+	+	+	+	+
Protease	+	+	-	+	+
Amylase	+	+	-	+	+
Farbstoff	+	+	-	+	+
Restsalze	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100	Auf 100

## EP 1 348 017 B2

**[0115]** Die angegebenen Handelsnamen stehen für Produkte der folgenden chemischen Zusammensetzung:

	ABS-Pulver =	Alkylbenzolsulfonat 90%ig ex Fa. Unger
	Sulfofon 1218 G =	C12-C18 Fettalkoholsulfat Granulat ex Fa. Cognis
5	Lutensol AO7 =	C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit 7 Mol EO
	Lutensol AO5 =	C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit 5 Mol EO
	Lutensol AO3 =	C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit 3 Mol EO
	Dehydol LT7 =	C12-C18-Fettalkoholethoxylat mit 7 Mol EO ex Fa. Cognis
	Dehydol LS5 =	C12-C14-Fettalkoholethoxylat mit 5 Mol EO ex Fa. Cognis
10	Dehypon LS54 =	C12-C14-Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 5 Mol EO und 4 Mol PO ex Fa. Cognis
	Dehypon LS 52R =	C12-C14-Fettalkoholethoxylat/propoxylat random mit 5 Mol EO und 2 Mol PO ex Fa. Cognis
	Tixogel MP 250 =	organisch modifiziertes Schichtsilikat ex Fa. Südchemie
	Thixatrol Plus =	Diamidwachsmischung ex Fa. Rheox
	TAED =	Tetraacetyldiamin ex Fa. Warwick
15	Triacetin =	Glycerintriacetat ex Fa. Cognis
	Na-SKS-6 =	ex Fa. Clariant
	Sokalan CP 5 =	Polycarboxylat ex Fa. BASF
	Turpinal 2NZ =	Hydroxyethandiphosphonsäure-di-Natrium-Salz ex. Fa. Cognis
	Velvetol 251 C =	Terephthalsäure-Ethyleglycol-PEG-Polyester ex Fa. Rhodia
20	Tinopal CBS-X =	opt. Aufheller ex Fa. Ciba
	Tinosorb FD =	UV-Absorber ex Fa. Ciba
	VP1132 =	Siliconentschäumer ex. Fa. Wacker
	Marlox MO 154 =	C12-C14-Fettalkoholethoxylat/propoxylat mit 5 Mol EO und 4 Mol PO ex Fa. Condea
25	Marlinat 242/90M =	C12-C14 Fettalkoholpolyethylenglycol-(2EO)-ethersulfat - Monoisopropanolaminsalz ex Fa. Condea
	LAS-Mipa =	Lineares Alkylbenzolsulfonat Monoisopropylamin-Salz ex Fa. Condea
	Edenor K12-18 =	C12-C18 Fettsäure ex Fa. Cognis

### Beispiele 6 bis 9

**[0116]** Weitere Waschmittel-Rezepturen für Waschmittel ohne Feststoff-Anteil gemäß der nachfolgenden Tabelle 2 wurden wie oben beschrieben hergestellt. Die in der Tabelle angegebenen Komponenten sind die vorstehend aufgeführten chemischen Komponenten.

**[0117]** Die so hergestellten Waschmittel-Portionen konnten erfolgreich im Waschprozeß verwendet werden und erbrachten hervorragende Waschleistungen.

**Tabelle 2**

Komponente / Beispiel Nr.	6	7	8	9
Marlox MO 154	26	26	-	22,5
Lutensol AO 3	-	-	18,2	-
Lutensol AO 7	-	-	40	-
LAS-Mipa	-	-	20	28
Marlinat 242/90M	24	24	-	-
Edenor K12-18	15	15	-	22,3
Ethanol	-	-	-	3,5
Glycerin	-	21,8	-	1
Propylenglycol	8,3	-	-	15
Polyethylenglycol 400	20	-	-	-
Triethanolamin	-	10,2	-	-
Monoethanolamin	4,2	-	-	6,3
Triacetin		-	18,2	-



(fortgesetzt)

Komponente / Beispiel Nr.	6	7	8	9
Hydroxyethandiphosphonsäure	-	0,5	-	-
Tinopal CBS-X	-	-	0,1	0,1
Siliconentschäumer	-	-	+	-
Parfüm	+	+	+	+
Protease	+	+	+	+
Amylase	+	+	+	-
Cellulase	+	+	+	+
Farbstoff	+	+	+	+

### Patentansprüche

1. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion, umfassend einen Schaum-Formkörper mit mindestens einem Tensid, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren weiteren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Bestandteil(en), und mindestens ein mit den anderen Bestandteilen verträgliches, in der Portion feinverteiltes Gas, das nicht zu einer einzigen Gasblase zusammenläuft, in mindestens einer in Wasser desintegrierbaren Umhüllung, wobei der Schaum eine Dispersion von Gas(en) in einer relativ kleinen flüssigen Phase ist, wobei die die Tensid(e) umfassende Phase die kontinuierliche flüssige Phase ist und darin eine Gasphase dispergiert ist, wobei der Gasanteil, bezogen auf das Volumen, von 20 bis 90 % beträgt.
2. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1, umfassend mindestens ein anionisches Tensid.
3. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, umfassend als anionisches Tensid ein Tensid aus der Gruppe Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfat, Alkylbenzolsulfonat und Olefinsulfonat.
4. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend zusätzlich zu einem oder mehreren anionischen Tensid(en) wenigstens ein nichtionisches, kationisches und/oder zwitterionisches Tensid.
5. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend als Gas ein Gas oder eine Mischung von Gasen aus der Gruppe Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon, Distickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Fluorkohlenstoff(e) und Alkan(e).
6. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein wasserlösliches Polymer-Material.
7. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein wasserlösliches Polymer-Material unterschiedlicher Schichtdicken.
8. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend als in Wasser desintegrierbare Umhüllung ein Polymer-Material mit Bereichen guter Wasserlöslichkeit.
9. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend als in Wasser desintegrierbare Umhüllung eine Umhüllung aus gegebenenfalls acetalisiertem Polyvinylalkohol.
10. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend als in Wasser desintegrierbare Umhüllung eine Umhüllung aus Polyphosphat.
11. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem mittleren

Durchmesser der in der Portion verteilten Gasblasen im Bereich von 2 nm bis 1 mm.

12. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 mit einer Dichte im Bereich von 0,8 bis 1,7 g/ml.

13. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend als zusätzliche waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Bestandteile ein oder mehrere Komponenten aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, Buildern, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffen.

14. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 13 mit einem im Innern der in Wasser desintegrierbaren Umhüllung herrschenden Druck des Gases, der mindestens gleich dem Atmosphärendruck ist.

15. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach Anspruch 14 mit einem im Innern der in Wasser desintegrierbaren Umhüllung herrschenden Druck des Gases, der größer als der Atmosphärendruck ist.

16. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, enthaltend zusätzlich eine oder mehrere Komponenten in einer vor dem Zutritt von Wasser oder Feuchtigkeit durch ein Coating geschützten Form.

17. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, enthaltend zusätzlich eine oder mehrere Komponenten in der in Wasser desintegrierbaren Umhüllung.

18. Waschmittel-, Spülmittel- oder Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, enthaltend Wasser in einer Menge von höchstens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Portion, vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%.

19. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen von Wäsche, in dem man das Waschgut mit Wasser und einer oder mehreren Waschmittel-Portion(en) nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in Kontakt bringt.

20. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen von Geschirr, Glas und Metall, in dem man das Spülgut mit Wasser in Kontakt bringt, in dem ein oder mehrere Spülmittel-Portionen nach einem der Ansprüche 1 bis 18 der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind.

21. Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, in dem man das zu reinigende Gut mit Wasser und einer oder mehreren Reinigungsmittel-Portion(en) nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in Kontakt bringt.

22. Reinigungsverfahren, insbesondere Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, in dem man das zu reinigende Gut mit Wasser in Kontakt bringt, in dem eine oder mehrere Reinigungsmittel-Portion(en) nach einem der Ansprüche 1 bis 18 der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind.

## Claims

1. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion comprising a foam moulding with at least one surfactant, optionally together with one or more further laundering, dishwashing or cleaning constituent(s), and at least one gas which is finely divided in the portion, is compatible with the other constituents and does not combine to give a single gas bubble, in at least one coating disintegrable in water, wherein the foam is a dispersion of gas (es) in a relatively small liquid phase, in which the phase comprising the surfactant(s) is the continuous liquid phase and the gas phase is dispersed therein, the proportion of gas, based on the volume, amounting to 20 to 90%.

2. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to Claim 1, comprising at least one anionic surfactant.

3. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to Claim 1 or Claim 2, comprising, as the anionic surfactant, a surfactant from the group of fatty alcohol sulphate, fatty alcohol ether sulphate,

alkylbenzenesulphonate and olefinsulphonate.

4. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 3, comprising, in addition to one or more anionic surfactant(s), at least one nonionic, cationic and/or zwitterionic surfactant.
5. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 4, comprising, as the gas, a gas or a mixture of gases from the group of air, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, helium, argon, dinitrogen oxide, nitrogen monoxide, fluorocarbon(s) and alkane(s).
6. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 5, comprising, as the coating disintegrable in water, a water-soluble polymer material.
7. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 5, comprising, as the coating disintegrable in water, a water-soluble polymer material of different layer thicknesses.
8. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 5, comprising, as the coating disintegrable in water, a polymer material with regions of good water solubility.
9. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 8, comprising, as the coating disintegrable in water, a coating composed of optionally acetalized polyvinyl alcohol.
10. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 8, comprising, as the coating disintegrable in water, a coating composed of polyphosphate.
11. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 10, having an average diameter of the gas bubbles distributed in the portion in the range of 2 nm to 1 mm.
12. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 11, having a density in the range of 0.8 to 1.7 g/ml.
13. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 12, comprising, as additional laundering, dishwashing or cleaning constituents, one or more components from the group consisting of surfactants, builders, bleaches, bleach activators, enzymes, foam inhibitors, dyes and fragrances.
14. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 13, having a pressure of the gas within the interior of the coating disintegrable in water which is at least equal to atmospheric pressure.
15. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to Claim 14, having a pressure of the gas within the interior of the coating disintegrable in water which is greater than atmospheric pressure.
16. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 15, comprising additionally one or more components in a form protected by a coating before the entry of water or moisture.
17. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 16, comprising additionally one or more components in the coating disintegrable in water.
18. Laundry detergent, dishwasher detergent or cleaning composition portion according to one of Claims 1 to 17, comprising water in an amount of at most 15% by weight based on the total weight of the portion, preferably in an amount in the range of 1 to 10% by weight.
19. Washing process, especially process for machine washing of laundry, in which the laundry is brought into contact with water and one or more laundry detergent portion(s) according to one of Claims 1 to 18.
20. Dish washing process, especially process for machine washing of dishware, glass and metal, in which the ware is brought into contact with water, in which one or more dishwasher detergent portions according to one of Claims 1 to 18 are exposed to the action of water.

21. Cleaning process, especially process for cleaning hard surfaces, in which the ware to be cleaned is brought into contact with water and one or more cleaning composition portion(s) according to one of Claims 1 to 18.

22. Cleaning process, especially process for cleaning hard surfaces, in which the ware to be cleaned is brought into contact with water, in which one or more cleaning composition portion(s) according to one of Claims 1 to 18 is/are exposed to the action of water.

## Revendications

1. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage, comprenant un corps façonné en mousse comprenant au moins un agent tensioactif, le cas échéant avec un ou plusieurs constituants actifs en lavage, en rinçage ou en nettoyage et au moins un gaz compatible avec les autres constituants, finement réparti dans la portion, qui ne se rassemble pas sous forme d'une seule bulle de gaz, dans au moins une enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau, dans laquelle la mousse est une dispersion de gaz dans une phase liquide relativement petite, la phase comprenant le ou les agents tensioactifs étant la phase liquide continue et une phase gazeuse étant dispersée dans celle-ci, la proportion de gaz par rapport au volume représentant de 20 à 90%.

2. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon la revendication 1, comprenant au moins un agent tensioactif anionique.

3. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon la revendication 1 ou la revendication 2, comprenant, comme agent tensioactif anionique un agent tensioactif du groupe constitué par les sulfates d'alcool gras, les éthersulfates d'alcool gras, les alkylbenzènesulfonates et les oléfinesulfonates.

4. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant en plus d'un ou de plusieurs agents tensioactifs anioniques au moins un agent tensioactif non ionique, cationique et/ou zwitterionique.

5. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant, en tant que gaz, un gaz ou un mélange de gaz du groupe constitué par l'air, l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'argon, le protoxyde d'azote, le monoxyde d'azote, les hydrocarbures fluorés et les alcanes.

6. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant, comme enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau un matériau polymère soluble dans l'eau.

7. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant comme enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau un matériau polymère soluble dans l'eau présentant différentes épaisseurs de couche.

8. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant comme enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau un matériau polymère avec des zones présentant une bonne solubilité dans l'eau.

9. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant comme enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau une enveloppe en poly(alcool vinylique) le cas échéant acétalisé.

10. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant comme enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau une enveloppe en polyphosphate.

11. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 présentant un diamètre moyen des bulles de gaz réparties dans la portion dans la plage de 2 nm à 1 mm.

12. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 avec une densité dans la plage de 0,8 à 1,7 g/ml.

13. Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, contenant

## EP 1 348 017 B2

comme constituants supplémentaires actifs en lavage, en rinçage ou en nettoyage un ou plusieurs composants du groupe constitué par les agents tensioactifs, les builder, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les enzymes, les inhibiteurs de mousse, les colorants et les parfums.

- 5      **14.** Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec une pression du gaz régnant à l'intérieur de l'enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau qui est au moins égale à la pression atmosphérique.
- 10      **15.** Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon la revendication 14 avec une pression du gaz régnant à l'intérieur de l'enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau qui est supérieure à la pression atmosphérique.
- 15      **16.** Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, contenant en outre un ou plusieurs composants sous une forme protégée par un revêtement contre l'entrée d'eau ou d'humidité.
- 15      **17.** Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, contenant en outre un ou plusieurs composants dans l'enveloppe pouvant être désintégrée dans l'eau.
- 20      **18.** Portion d'agent de lavage, de rinçage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, contenant de l'eau en une quantité d'au maximum 15% en poids, par rapport au poids total de la portion, de préférence en une quantité dans la plage de 1 à 10% en poids.
- 25      **19.** Procédé de lavage, en particulier procédé pour le lavage en machine de linge, dans lequel on met en contact le linge avec de l'eau et une ou plusieurs portions d'agent de lavage selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 25      **20.** Procédé de rinçage, en particulier procédé pour le lavage en machine de vaisselle, de verre et de métal, dans lequel on met en contact les objets à rincer avec de l'eau, dans lequel une ou plusieurs portions d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 sont soumises à l'effet de l'eau.
- 30      **21.** Procédé de nettoyage, en particulier procédé pour le nettoyage de surfaces dures dans lequel on met en contact les objets à nettoyer avec de l'eau et une ou plusieurs portions d'agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 35      **22.** Procédé de nettoyage, en particulier procédé pour le nettoyage de surfaces dures dans lequel on met les objets à nettoyer en contact avec de l'eau, dans lequel une ou plusieurs portions d'agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 sont soumises à l'effet de l'eau.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 9703176 A [0003]
- US 4115292 A [0004]
- US 3234258 A [0012]
- US 5075041 A [0012]
- JP 58217598 A [0021]
- WO 9013533 A [0021]
- WO 9507331 A [0028]
- EP 0164514 A [0058]
- WO 9108171 A [0058]
- DE 4400024 A [0059]
- EP 0727448 B [0068]
- DE 4300772 A [0069]
- DE 4221381 C [0069]
- DE 4303320 A [0070]
- DE 4417734 A [0070]
- DE 19540086 A [0071]
- EP 0280223 A [0072]
- GB 9419091 A [0073]
- EP 0232202 A [0074]
- EP 0427349 A [0074]
- EP 0472042 A [0074]
- EP 0542496 A [0074]
- WO 9218542 A [0074]
- WO 9308251 A [0074]
- WO 9316110 A [0074]
- WO 9428030 A [0074]
- WO 9507303 A [0074]
- WO 9512619 A [0074]
- WO 9520608 A [0074]
- DE 19600018 A [0074]
- US 3158615 A [0075]
- US 4524009 A [0075]
- US 4639325 A [0075]
- EP 0150930 A [0075]
- JP 5339896 A [0075]
- WO 9520029 A [0076]
- WO 19929098 A [0088]