

(19)



(11)

EP 4 345 155 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.04.2024 Patentblatt 2024/14

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 3/43^(2006.01) C11D 17/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23197293.6**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**C11D 3/43; C11D 17/003; C11D 17/0078;
C11D 17/0091**

(22) Anmeldetag: **14.09.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Frey, Till
40479 Düsseldorf (DE)**
- **Bluhm, Nadine
40227 Düsseldorf (DE)**

(30) Priorität: **29.09.2022 DE 102022125211**

(54) **GESCHIRRREINIGUNGSMITTELPORCIONSEINHEIT AUS GEL UND VERPRESSTER PHASE**

(57) Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend
 a) einen formstabilen Gelkörper
 b) eine Hüllsubstanz in Form eines Formkörpers, welche die Oberfläche des formstabilen Gelkörper anteilsweise bedeckt, wobei
 i) der Gelkörper von 20 bis 45 Vol.-% der Reinigungsmitteldosiereinheit einnimmt, und
 ii) der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht - maximal 30 Gew.-% Tensid enthält,

- 50 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel enthält,
 - einen Gelbildner in Gewichtsanteilen unterhalb 5 Gew.-% enthält
 iii) die Hüllsubstanz, bezogen auf ihr Gesamtgewicht - mindestens 80 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält, Verfahren zu deren Herstellung und Reinigungsverfahren unter Einsatz dieser Reinigungsmittelportionseinheiten.

EP 4 345 155 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend einen Gelkörper und eine, den Gelkörper wenigstens anteilsweise bedeckende starre Hüllsubstanz. Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung dieser Reinigungsmittelportionseinheit und Verfahren zur Geschirrrreinigung unter Einsatz einer solchen Reinigungsmittelportionseinheit.

[0002] An die Konfektions- und Angebotsformen von Wasch- und Reinigungsmitteln werden sich kontinuierlich ändernde Anforderungen gestellt. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei seit geraumer Zeit auf der bequemen Dosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch den Verbraucher und der Vereinfachung der zur Durchführung eines Wasch- oder Reinigungsverfahren notwendigen Arbeitsschritte. Eine technische Lösung bieten vorportionierte Wasch- oder Reinigungsmittel, beispielsweise wasserlösliche Behälter mit einer oder mehreren Aufnahmekammern für pulverförmige oder flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel. Eine weitere technische Lösung bieten die Tabletten, welche ein- oder mehrphasig ausgestaltet sein können.

[0003] Zur Herstellung der wasserlöslichen Behälter werden in der Regel wasserlösliche Polymere zu Aufnahmekammern verformt, welche nachfolgend mit einem Wasch- oder Reinigungsmittel befüllt und schließlich verschlossen werden. Die Aufnahmekammern können beispielsweise aus wasserlöslichen Polymerfilmen durch Tiefziehverfahren hergestellt werden. In einer alternativen Verfahrensführung wird ein wasserlösliches Polymer durch Spritzguss zu einem Aufnahmebehälter verformt.

[0004] Das zur Verpackung der befüllten Reinigungsmittelportionseinheit eingesetzte wasserlösliche Verpackungsmaterial ist in der Regel hygroskopisch. Die Wasseraufnahmeneigung und Wasseraufnahmefähigkeit der Verpackungsmittel kann im Rahmen der Herstellung, Verpackung, Lagerung und späteren Nutzung durch den Verbraucher dazu führen, dass Portionseinheiten an Oberflächen von Maschinen oder Verpackungsmitteln haften und nicht optimal gefördert werden können oder einander benachbarte Portionseinheiten, beispielsweise in einer gemeinsamen Umverpackung, miteinander verkleben. Zur Vermeidung dieser Haftungsneigung der wasserlöslichen Portionseinheiten, ist es möglich, deren Oberflächeneigenschaften durch Aufbringen eines Pudermittels zu modifizieren. Die Abpuderung der wasserlöslichen Reinigungsmittelportionseinheit bedingt wiederum einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

[0005] Bedingt durch die Portionierung in einem wasserlöslichen Verpackungsmaterial kommen bei Reinigungsmittelportionseinheit, anders als bei üblichen festen Pulvern, die dem Wasch- oder Reinigungsmittel zugesetzten Duftstoffe nur sehr begrenzt oder gar nicht zur Geltung. Als eine Reaktion auf diesen Sachverhalt werden Produkte vermarktet, deren äußere Kartonage beispielsweise mit Duftstoff-haltigen Klebemitteln versehen ist und dem Verbraucher einen Dufteindruck des enthaltenen Wasch- oder Reinigungsmittels vermittelt.

[0006] Die eingesetzten wasserlöslichen Verpackungsmaterialien sind in der Regel nicht wasch- oder reinigungsaktiv, tragen also nicht zur Produktwirkung bei. Die Verringerung des Verpackungsanteils am Gesamtgewicht der Portionseinheiten hätte demnach keine Leistungseinbußen zur Folge und wäre aus Gründen der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit gleichzeitig begrüßenswert.

[0007] Schließlich steht die durch die Reinigungsmittelportionseinheit erbrachte Reinigungsleistung in direktem Zusammenhang mit den Auflösungs-eigenschaften der Portionseinheit. Gerade im Hinblick auf den zunehmenden Einsatz von Kaltwaschverfahren ist es bevorzugt, die Dicke des in der Reinigungsmittelportionseinheit enthaltenen wasserlöslichen Filmmaterials möglichst gering zu halten, um den Auflösungsprozess zu beschleunigen. Die Verringerung der Dicke des umgebenden Filmmaterials bedingt jedoch gleichzeitig eine verminderte mechanische Stabilität der Portionseinheiten. Die Überwindung dieser scheinbaren Dichotomie von mechanischer Stabilität und Auflösungsgeschwindigkeit mittels wasserlöslicher Folien verpackter Reinigungsmittelportionseinheiten ist nach wie vor ein relevanter Gesichtspunkt bei der Entwicklung wasserlöslicher Reinigungsmittelportionseinheiten.

[0008] Eine Alternative zu den zuvor beschriebenen Portionsbeuteln bieten Tabletten, bei denen sich jedoch eine ausreichende mechanische Stabilität und hohe Auflösungsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise unvereinbar gegenüberstehen wie im Falle der Portionsbeutel.

[0009] Vordem Hintergrund des zuvor beschriebenen Standes der Technik lag der Anmeldung die Aufgabe zugrunde, Reinigungsmittelportionseinheiten bereitzustellen, die mittels vereinfachter Verfahren herstellbar sind, über eine hohe Produkt- und Lagerstabilität verfügen, in einfacher Weise unter Einsatz geringster Mengen an Verpackungsmitteln konfektionierbar sind und den Verbraucher durch eine ansprechende Olfaktorik, Optik und/oder Haptik ansprechen. Schließlich sollten die Reinigungsmittelportionseinheiten über eine hohe Produktleistung verfügen und für den Verbraucher einfach und sicher handhabbar sein.

[0010] Zur Lösung dieser Aufgaben eignet sich eine Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend

- a) einen formstabilen Gelkörper
- b) eine Hüllsubstanz in Form eines Formkörpers, welche die Oberfläche des formstabilen Gelkörpers anteilsweise bedeckt, wobei

EP 4 345 155 A1

- i) der Gelkörper von 20 bis 45 Vol.-% der Reinigungsmitteldosiereinheit einnimmt, und
- ii) der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht

- maximal 30 Gew.-% Tensid enthält,
- 50 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel enthält,
- einen Gelbildner in Gewichtsanteilen unterhalb 5 Gew.-% enthält

- iii) die Hüllsubstanz, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

mindestens 80 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.

[0011] Die Bezeichnung Reinigungsmittelportionseinheit beschreibt eine Angebotsform, in welcher eine abgemessene Portion eines Reinigungsmittels vorliegt. Reinigungsmittelportionseinheiten bezeichnen folglich sowohl Angebotsformen für die Reinigung harter Oberflächen wie Keramik, Glas, Metall oder Fliesen. Die Reinigungsmittelportionseinheit weist vorzugsweise ein Gewicht von 10 g bis 35 g, vorzugsweise von 13 g bis 30 g, insbesondere von 15 g bis 25 g auf.

[0012] Die erfindungsgemäße Reinigungsmittelportionseinheit umfasst ein formstabiles Gel und eine dieses Gel wenigstens anteilsweise bedeckende spezifische Hüllsubstanz.

[0013] Als Gelkörper werden Körper bezeichnet, welche unter Krafeinwirkung ein elastisches Deformationsverhalten zeigen. Als formstabil gelten Körper, die eine Eigen-Formstabilität aufweisen, welche sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine nicht desintegrierende Raumform einzunehmen, wobei sich diese Raumform unter den genannten Bedingungen auch über längere Zeit, vorzugsweise 4 Wochen, besonders bevorzugt, 8 Wochen und insbesondere 32 Wochen, nicht verändert, das heißt unter den üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher in der durch die Herstellung bedingten räumlichgeometrischen Form verharrt, das heißt, nicht zerfließt.

[0014] Ein "Formkörper" ist ein einzelner Körper, der sich in seiner aufgeprägten Form selbst stabilisiert. Dieser formstabile Körper wird aus einer Formmasse (z.B. eine Zusammensetzung) dadurch gebildet, dass diese Formmasse gezielt in eine vorgegebene Form gebracht wird, z.B. durch Gießen einer flüssigen Zusammensetzung in eine Gussform und anschließendem Aushärten der flüssigen Zusammensetzung oder durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischtes, beispielsweise im Rahmen eines Tablettierverfahrens.

[0015] Erfindungsgemäß nimmt der Gelkörper 20 bis 45 Vol.-% der Reinigungsmittelportionseinheit ein, beispielsweise 20, 25, 30, 35, 40 oder 45 Vol.-%. In verschiedenen Ausführungsformen nimmt der Gelkörper 25 bis 40 Vol.-%, beispielsweise 30 bis 35 Vol.-%, der Reinigungsmittelportionseinheit ein.

[0016] Kennzeichnend für die von den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportionseinheiten umfassten formstabilen Gelkörpern ist deren hoher Aktivstoffgehalt, insbesondere deren hoher Gewichtsanteil an Tensid. Bevorzugte Reinigungsmittelportionseinheiten sind dadurch gekennzeichnet, dass der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, maximal 30 Gew.-% Tensid enthält.

[0017] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Tensid.

[0018] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können eines oder mehrere der genannten Tenside umfassen.

[0019] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt kein anionisches Tensid.

[0020] Als Tensid enthalten die Reinigungsmittelportionseinheiten insbesondere ein oder mehrere nichtionische Tenside. Der Gewichtsanteil am Gesamtgewicht des Gelkörpers beträgt vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 20 Gew.-%.

[0021] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden.

[0022] Beispiele für nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0023] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

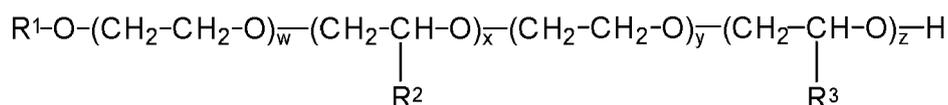
[0024] Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

[0025] Bevorzugt werden allerdings schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt, insbesondere alkoxylierte, vor allem ethoxylierte, schwachschäumende nichtionische Tenside. Mit besonderem Vorzug enthalten die Reinigungsmittelportionseinheiten nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole.

[0026] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0027] Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0028] Besonders bevorzugte Niotenside sind solche, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



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

[0029] Somit sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0030] Bevorzugte nichtionische Tenside sind hierbei solche der allgemeinen Formel R¹-CH(OH)CH₂O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R², in der

- R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder-Alkenylrest steht;
- R² für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂, -CH₂CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃), -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) stehen,
- w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

[0031] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene, poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_xCH₂CH(OH)R², neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0032] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel R¹O[CH₂CH(CH₃)O]_x[CH₂CH₂O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0033] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether. Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH₂O]_x[CH₂CH(R³)O]_yCH₂CH(OH)R², in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise jedoch für -CH₃ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit R³ = -CH₃ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0034] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR², in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R³ in der oben stehenden Formel R¹O[CH₂CH(R³)O]_x[CH₂]_kCH(OH)[CH₂]_jOR² unterschiedlich sein. R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasser-

stoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0035] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0036] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0037] Als besonders wirkungsvoll haben sich schließlich die nichtionischen Tenside der allgemeine Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-R^2$ erwiesen, in der

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $CH_2CH_2CH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

[0038] Zur Gruppe dieser nichtionischen Tenside zählen beispielsweise die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C_{8-12} Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C_{4-22} Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

[0039] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung können anstelle der oben definierten endgruppenverschlossenen Hydroxymischether auch die entsprechenden nichtendgruppenverschlossenen Hydroxymischether eingesetzt werden. Diese können den obigen Formeln genügen, wobei R^2 aber Wasserstoff ist und R^1 , R^3 , A, A', A'', A''', w, x, y und z wie oben definiert sind.

[0040] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der Gelkörper mindestens ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether.

[0041] Für die Herstellbarkeit und das spätere Auflösungsvermögen der Gelkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn diese, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 55 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel enthalten. Bei den Lösungsmittelsystemen der Gelkörper handelt es sich vorzugsweise um organische oder wässrig-organische Lösungsmittelsysteme. Bevorzugt ist der Einsatz von 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-% organischem Lösungsmittel in den Gelkörpern (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelkörper).

[0042] Bevorzugte organische Lösungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie deren Mischungen, vorzugsweise aus der Gruppe Propandiol, Glycerin und deren Mischungen.

[0043] Neben organischen Lösungsmitteln können die Gelkörper als weiteren flüssigen Träger Wasser enthalten. Der Wassergehalt bevorzugter Gelkörper beträgt, bezogen auf deren Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 14 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 3 und 13 Gew.-%.

[0044] Ein weiterer möglicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportionseinheit sind Enzymzubereitungen.

[0045] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens eine Enzymzubereitung.

[0046] In verschiedenen Ausführungsformen ist die Reinigungsmittelportionseinheit dadurch gekennzeichnet, dass die Menge aller Amylasen, bezogen auf die Menge an aktivem Enzymprotein, in der Reinigungsmittelportionseinheit von 1 bis 100 mg, bevorzugt 4 bis 50 mg, insbesondere 6 bis 25 mg beträgt.

[0047] In verschiedenen Ausführungsformen ist die Reinigungsmittelportionseinheit dadurch gekennzeichnet, dass die Menge aller Proteasen, bezogen auf die Menge an aktivem Enzymprotein, in der Reinigungsmittelportionseinheit 2 bis 800 mg, bevorzugt 4 bis 200 mg, insbesondere 6 bis 100 mg beträgt.

[0048] Eine Enzymzubereitung umfasst neben dem eigentlichen Enzymprotein weitere Bestandteile wie Enzymstabilisatoren, Trägermaterialien oder Füllstoffe. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzymzubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und am stärksten bevorzugt zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht in der Enzymzusammensetzung, enthalten sein.

[0049] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0050] Als weiteren bevorzugten fakultativen Bestandteil umfasst ein Gelkörper 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung.

[0051] Neben den eigentlichen Duftstoffen umfasst die Duftstoffzubereitung beispielsweise Lösungsmittel, feste Trägermaterialien oder Stabilisatoren.

[0052] Bei einem Duftstoff handelt es sich um eine den Geruchssinn anregende, chemische Substanz. Um den Geruchssinn anregen zu können, sollte die chemische Substanz zumindest teilweise in der Luft verteilbar sein, d.h. der Duftstoff sollte bei 25°C zumindest in geringem Maße flüchtig sein. Ist der Duftstoff nun sehr flüchtig, klingt die Geruchsintensität dann schnell wieder ab. Bei einer geringeren Flüchtigkeit ist der Geruchseindruck jedoch nachhaltiger, d.h. er verschwindet nicht so schnell. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff daher einen Schmelzpunkt auf, der im Bereich von -100°C bis 100°C, bevorzugt von -80°C bis 80°C, noch bevorzugter von -20°C bis 50°C, insbesondere von -30°C bis 20°C liegt. In einer weiteren Ausführungsform weist der Duftstoff einen Siedepunkt auf, der im Bereich von 25°C bis 400°C, bevorzugt von 50°C bis 380°C, mehr bevorzugt von 75°C bis 350°C, insbesondere von 100°C bis 330°C liegt.

[0053] Insgesamt sollte eine chemische Substanz eine bestimmte Molekülmasse nicht überschreiten, um als Duftstoff zu fungieren, da bei zu hoher Molekülmasse die erforderliche Flüchtigkeit nicht mehr gewährleistet werden kann. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff eine Molekülmasse von 40 bis 700 g/mol, noch bevorzugter von 60 bis 400 g/mol auf.

[0054] Der Geruch eines Duftstoffes wird von den meisten Menschen als angenehm empfunden und entspricht häufig dem Geruch nach beispielsweise Blüten, Früchten, Gewürzen, Rinde, Harz, Blättern, Gräsern, Moosen und Wurzeln. So können Duftstoffe auch dazu verwendet werden, um unangenehme Gerüche zu überlagern oder aber auch um einen nicht riechenden Stoff mit einem gewünschten Geruch zu versehen. Als Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

[0055] Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Duftstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Ein derartiges Gemisch an Duftstoffen kann auch als Parfüm oder Parfümöhl bezeichnet werden. Solche Parfümöhle können auch natürliche Duftstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

[0056] Für die Verlängerung der Duftwirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Duftstoff zu verkapseln. In einer entsprechenden Ausführungsform wird zumindest ein Teil des Duftstoffs in verkapselter Form (Duftstoffkapseln), insbesondere in Mikrokapseln, eingesetzt. Es kann aber auch der gesamte Duftstoff in verkapselter Form eingesetzt werden. Bei den Mikrokapseln kann es sich um wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Mikrokapseln handeln. Es können beispielsweise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln, Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln, Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Stärke-Mikrokapseln eingesetzt werden. "Duftstoffvorläufer" bezieht sich auf Verbindungen, die erst nach chemischer Umwandlung/Spaltung, typischerweise durch Einwirkung von Licht oder anderen Umgebungsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur, etc., den eigentlichen Duftstoff freisetzen. Derartige Verbindungen werden häufig auch als Duftspeicherstoffe oder "Pro-Fragrance" bezeichnet.

[0057] Bevorzugte Gelkörper enthalten weiterhin Farbstoff.

[0058] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der Gelkörper mindestens einen Gelbildner in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gelkörpers. Für die Herstellung und späteren Lager- und Transporteigenschaften der Gelkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, in dem Gelkörper niedermolekulare Gelbildner mit einer molaren Masse bis 2000 g/mol einzusetzen, wobei dessen Gewichtsanteil am Gesamtgewicht des Gelkörpers vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% beträgt.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der niedermolekulare Gelbildner eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 0,1 g/L (20°C) auf. Die Löslichkeit der organischen Gelatorverbindung wird bei 20°C in bidestilliertem, entmineralisiertem Wasser bestimmt.

[0060] Weiterhin sind Gelbildner bevorzugt geeignet, die eine Struktur, enthaltend mindestens eine Kohlenwasserstoff-

Struktureinheit mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (bevorzugt mindestens eine carbozyklische, aromatische Struktureinheit) und zusätzlich eine an vorgenannte Kohlenwasserstoff-Einheit kovalent gebundene organische Struktureinheit, die mindestens zwei Gruppen, ausgewählt aus -OH-, -NH-, oder Mischungen daraus, aufweisen.

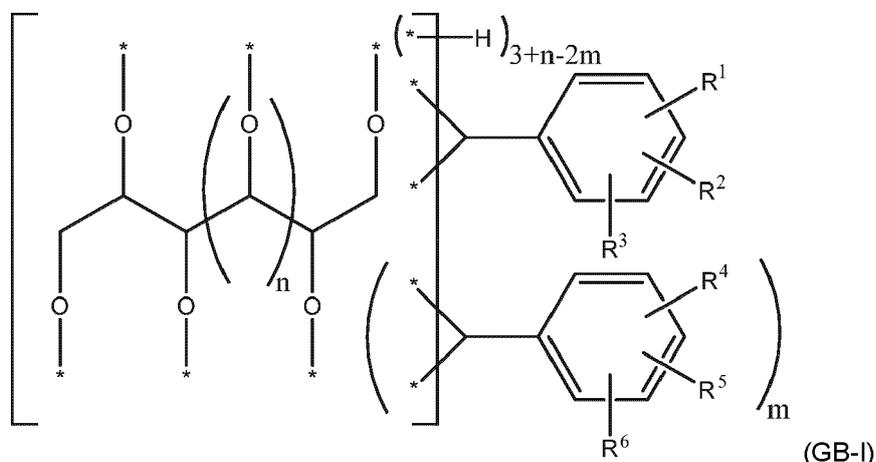
[0061] Besonders bevorzugte Gelkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass besagte Gelkörper mindestens eine Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (GB-I) als Gelbildner enthalten

5

10

15

20



worin

25

*- für eine kovalente Einfachbindung zwischen einem Sauerstoffatom des Alditol-Grundgerüsts und dem vorgesehenen Rest steht,

n für 0 oder 1, bevorzugt für 1, steht,

m für 0 oder 1, bevorzugt für 1, steht,

30

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Gruppe -C(=O)-NH-NH₂, eine Gruppe -NH-C(=O)-(C₂-C₄-Alkyl), eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkylgruppe, zwei der Reste gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden,

35

R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Gruppe -C(=O)-NH-NH₂, eine Gruppe -NH-C(=O)-(C₂-C₄-Alkyl), eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkylgruppe, zwei der Reste gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

[0062] Aufgrund der Stereochemie der Alditole sei erwähnt, dass sich erfindungsgemäße sowohl besagte Benzylidenalditole in der L-Konfiguration oder in der D-Konfiguration oder ein Gemisch aus beiden eignen. Aufgrund der natürlichen Verfügbarkeit werden erfindungsgemäß bevorzugt die Benzylidenalditol-Verbindungen in der D-Konfiguration eingesetzt. Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn sich das Alditol-Grundgerüst der in dem Formkörper enthaltenen Benzylidenalditol-Verbindung gemäß Formel (GB-I) von D-Glucitol, D-Mannitol, D-Arabinitol, D-Ribitol, D-Xylitol, L-Glucitol, L-Mannitol, L-Arabinitol, L-Ribitol oder L-Xylitol ableitet.

40

[0063] Besonders bevorzugt sind solche Gelkörper, die sich dadurch kennzeichnen, dass R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gemäß Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (GB-I) unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Chlor, Fluor oder Methoxy, bevorzugt ein Wasserstoffatom, bedeuten.

45

n gemäß Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (GB-I) steht bevorzugt für 1.

50

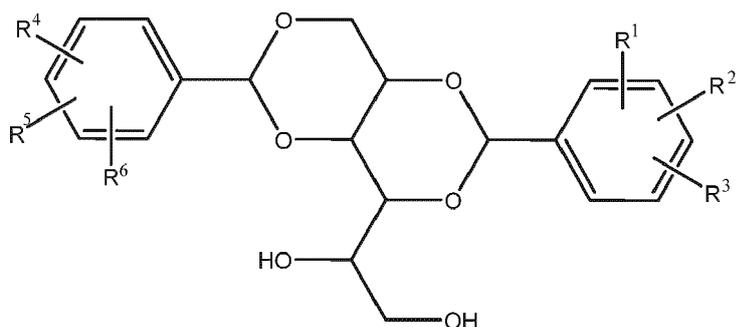
m gemäß Benzylidenalditol-Verbindung Formel (GB-I) steht bevorzugt für 1.

[0064] Ganz besonders bevorzugt enthält der Gelkörper als Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (GB-I) mindestens eine Verbindung der Formel (GB-I1)

55

EP 4 345 155 A1

5



(GB-I)

10

15

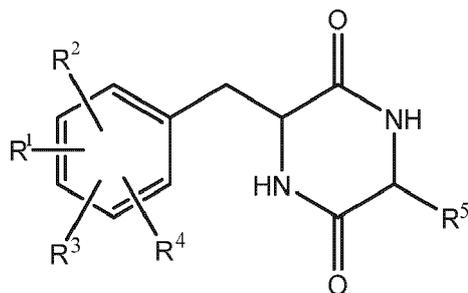
worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ wie in Formel (I) definiert sind. Am bevorzugtesten stehen gemäß Formel (GB-I) R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Chlor, Fluor oder Methoxy, bevorzugt für ein Wasserstoffatom.

20

[0065] Am bevorzugtesten wird die Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (GB-I) ausgewählt aus 1,3:2,4-Di-O-benzyliden-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-methylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-chlorobenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(2,4-dimethylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-ethylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(3,4-dimethylbenzyliden)-D-sorbitol oder Mischungen daraus.

[0066] Bevorzugte Gelkörper enthalten als Gelbildner mindestens eine 2,5-Diketopiperazin-Verbindung der Formel (GB-II)

25



(GB-II)

30

worin

35

R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylgruppe, eine (C₂-C₆)-Alkenylgruppe, eine (C₂-C₆)-Acylgruppe, eine (C₂-C₆)-Acyloxygruppe, eine (C₁-C₆)-Alkoxygruppe, eine Aminogruppe, eine (C₂-C₆)-Acylaminogruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylaminocarbonylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aroylgruppe, eine Aroyloxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Aryl-(C₁-C₄)-alkyloxygruppe, eine Aryl-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine Heteroaryl-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Aminoalkylgruppe, eine Carboxy-(C₁-C₃)-alkylgruppe, wobei mindestens zwei der Reste R¹ bis R⁴ gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5 oder 6-gliedrigen Ring bilden können,

40

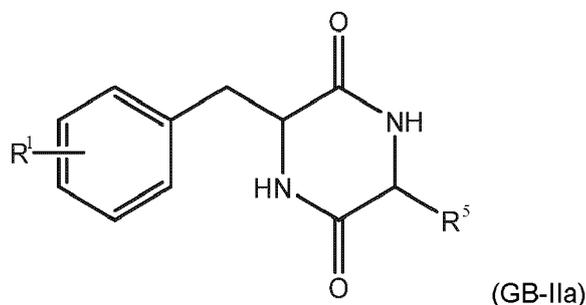
R⁵ steht für ein Wasserstoffatom, eine lineare (C₁ bis C_s)-Alkylgruppe, eine verzweigte (C₃ bis C₁₀)-Alkylgruppe, eine (C₃ bis C₆)-Cycloalkylgruppe, eine (C₂-C₆)-Alkenylgruppe, eine (C₂-C₆)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Acyloxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Aryloxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine O-(Aryl-(C₁-C₄)-alkyl)oxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylsulfanyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aryl-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine Heteroarylgruppe, eine Heteroaryl-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Aminoalkylgruppe, eine N-(C₁-C₄)-Alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N,N-(C₁-C₄)-Dialkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(C₂-C₈)-Acylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(C₂-C₈)-Acyl-N-(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(C₂-C₈)-Aroyl-N-(C₁-C₄)-alkylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N,N-(C₂-C₈)-Diacylamino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(Aryl-(C₁-C₄)-alkyl)amino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N,N-Di(aryl-(C₁-C₄)-alkyl)amino-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Carboxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Acyloxy-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine Guanidino-(C₁-C₃)-alkylgruppe, eine Aminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(C₁-C₄)-Alkylaminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N,N-Di((C₁-C₄)-Alkyl)aminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(C₂-C₈)-Acylaminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N,N-(C₂-C₈)-Diacylamino-carbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(Aryl-(C₁-C₄)-alkyl)aminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe, eine N-(Aryl-(C₁-C₄)-alkyl)-N-(C₁-C₆)-alkylaminocarbonyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe oder eine N,N-Di(aryl-(C₁-C₄)-alkyl)aminocarbo-

50

55

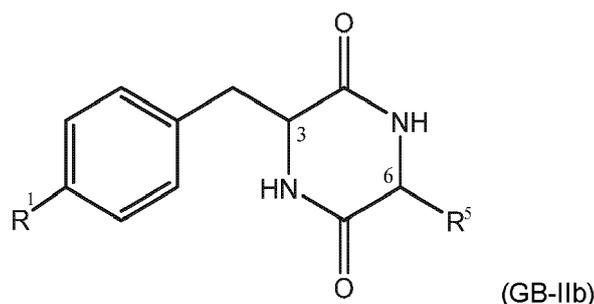
nyl-(C₁-C₄)-alkylgruppe.

[0067] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn R³ und R⁴ gemäß Formel (GB-II) für ein Wasserstoffatom stehen. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn R², R³ und R⁴ gemäß Formel (GB-II) für ein Wasserstoffatom stehen. Daher enthalten ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formkörper mindestens eine 2,5-Diketopiperazin-Verbindung gemäß Formel (GB-IIa)



worin R¹ und R⁵ wie unter Formel (GB-II) (vide supra) definiert sind.

[0068] Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn der Rest R¹ gemäß Formel (GB-II) und gemäß Formel (GB-IIa) in para-Position des Phenylringes bindet. Daher sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche erfindungsgemäßen Formkörper bevorzugt, die mindestens eine 2,5-Diketopiperazin-Verbindung gemäß Formel (GB-IIb) enthalten,

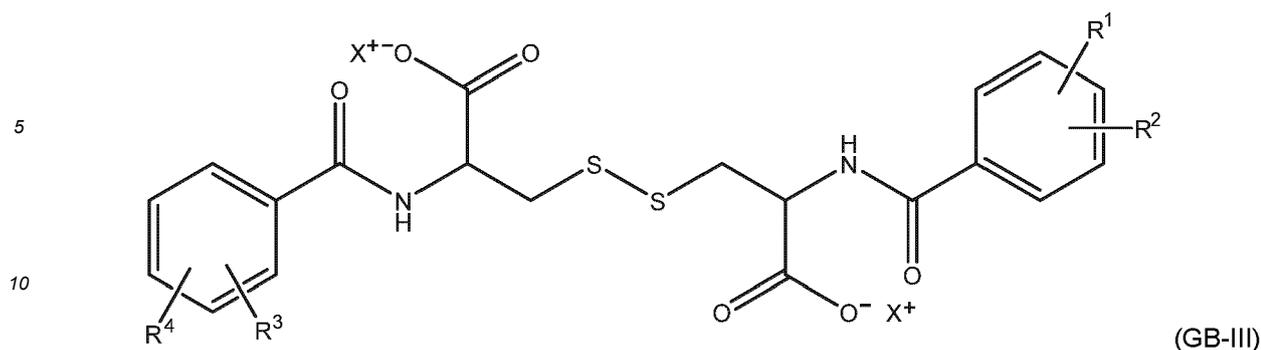


worin R¹ und R⁵ wie zuvor unter Formel (GB-II) (vide supra) definiert sind. Die an den Ringatomen in Formel (GB-IIb) positionierten Ziffern 3 und 6 markieren zur Veranschaulichung lediglich die Positionen 3 und 6 des Diketopiperazinringes, wie sie generell im Rahmen der Erfindung für die Namensgebung aller erfindungsgemäßen 2,5-Diketopiperazine genutzt werden.

[0069] Die 2,5-Diketopiperazinverbindungen der Formel (GB-II) weisen zumindest an den Kohlenstoffatomen der Positionen 3 und 6 des 2,5-Diketopiperazinringes Chiralitätszentren auf. Die Nummerierung der Ringpositionen 3 und 6 wurde exemplarisch in Formel (GB-IIb) illustriert. Die 2,5-Diketopiperazin-Verbindung der Formel (GB-II) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist bevorzugt bezogen auf die Stereochemie der Kohlenstoffatome an 3- und 6-Position des 2,5-Diketopiperazinringes das Konfigurationsisomere 3S,6S, 3R,6S, 3S,6R, 3R,6R oder Mischungen daraus, besonders bevorzugt 3S,6S.

[0070] Bevorzugte Gelkörper enthalten mindestens eine 2,5-Diketopiperazin-Verbindung der Formel (GB-II) als Gelbildner, ausgewählt aus 3-Benzyl-6-carboxyethyl-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-carboxymethyl-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-(p-hydroxybenzyl)-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-iso-propyl-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-(4-amino-butyl)-2,5-diketopiperazin, 3,6-Di(benzyl)-2,5-diketopiperazin, 3,6-Di(p-hydroxybenzyl)-2,5-diketopiperazin, 3,6-Di(p-(Benzyloxy)benzyl)-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-(4-imidazolyl)methyl-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-methyl-2,5-diketopiperazin, 3-Benzyl-6-(2-(benzyloxycarbonyl)ethyl)-2,5-diketopiperazin oder Mischungen daraus. Dabei sind wiederum Verbindungen mit den vorgenannten Konfigurationsisomeren bevorzugt zur Auswahl geeignet.

[0071] Es ist ebenso möglich, dass die erfindungsgemäßen Gelkörper als Gelbildner a) mindestens eine Diarylamidocystin-Verbindung der Formel (GB-III) enthalten



worin

15

20

X^+ unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder ein äquivalent eines Kations steht, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, eine N -(C_1 - C_4 -Alkyl)aminogruppe, eine N,N -Di(C_1 - C_4 -Alkyl)aminogruppe, eine N -(C_2 - C_4 -hydroxyalkyl)aminogruppe, eine N,N -Di(C_2 - C_4 -hydroxyalkyl)aminogruppe oder R^1 mit R^2 oder R^3 mit R^4 einen 5- oder 6-gliedrigen annelierten Ring bildet, der wiederum jeweils mit mindestens einer Gruppe aus C_1 - C_4 -Alkylgruppe, C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, Hydroxylgruppe, Aminogruppe, N -(C_1 - C_4 -Alkyl)aminogruppe, N,N -Di(C_1 - C_4 -Alkyl)aminogruppe, N -(C_2 - C_4 -hydroxyalkyl)aminogruppe, N,N -Di(C_2 - C_4 -hydroxyalkyl)aminogruppe substituiert sein kann.

25

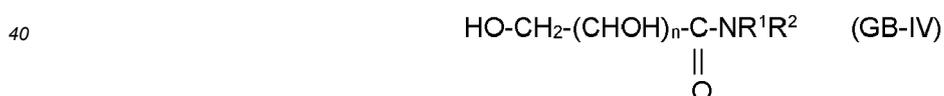
[0072] Jedes der in der Verbindung der Formel (GB-III) enthaltenen Stereozentren kann unabhängig voneinander für das L- oder D-Stereoisomer stehen. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn sich die besagte Cystinverbindung der Formel (GB-III) vom L-Stereoisomer des Cysteins ableitet.

30

35

[0073] Besagte Gelkörper können mindestens eine Verbindung der Formel (GB-III) enthalten, in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, oder R^1 mit R^2 oder R^3 mit R^4 einen 5- oder 6-gliedrigen annelierten Ring bildet, der wiederum jeweils mit mindestens einer Gruppe aus C_1 - C_4 -Alkylgruppe, C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, Hydroxylgruppe substituiert sein kann, stehen. Es sind insbesondere solche Formkörper besonders geeignet, die als Diarylamidocystin-Verbindung der Formel (GB-III) N,N' -Dibenzoylcystin ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ Wasserstoffatom; $X^+ =$ unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder ein äquivalent eines Kations), insbesondere N,N' -Dibenzoyl-L-cystin, enthalten.

[0074] Die als Gelbildner a) geeigneten N -(C_8 - C_{24})-Hydrocarbyl glyconamid-Verbindungen weisen bevorzugt die Formel (GB-IV) auf



wobei

45

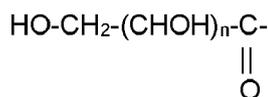
50

n 2 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, insbesondere 4, ist; R^1 ausgewählt wird aus Wasserstoff, C_1 - C_{16} Alkylresten, C_1 - C_3 Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C_1 - C_3 Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl; R^2 ausgewählt wird aus C_8 - C_{24} -Alkylresten, C_8 - C_{24} -Monoalkenylresten, C_8 - C_{24} -Dialkenylresten, C_8 - C_{24} -Trialkenylresten, C_8 - C_{24} -Hydroxyalkylresten, C_8 - C_{24} -Hydroxyalkenylresten, C_1 - C_3 Hydroxyalkylresten oder Methoxy- C_1 - C_3 -alkylresten, vorzugsweise C_8 - C_{18} Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} -Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C_{12} und C_{14} Alkylresten oder einer Mischung davon.

55

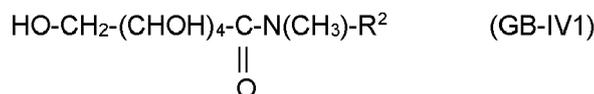
[0075] In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist der Rest

EP 4 345 155 A1



ein von einer Glycuronsäure, insbesondere der Glycuronsäure einer Hexose (n=4), abgeleiteter Rest. Hierbei ist insbesondere Glucuronsäure als bevorzugter Rest zu nennen. R¹ ist vorzugsweise H oder ein kurzkettiger Alkylrest, insbesondere Methyl. R² ist vorzugsweise ein langkettiger Alkylrest, beispielsweise eine C₈-C₁₈ Alkylrest.

[0076] Ganz besonders bevorzugt sind daher Verbindungen der Formel (GB-IV1)



wobei R² die für Formel (GB-IV) angegebenen Bedeutungen hat.

[0077] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der mindestens eine niedermolekulare Gelbildner ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe der cyclischen Dipeptide, der cyclischen Dipeptidderivate und Dibenzylidensorbitol. In verschiedenen Ausführungsformen ist der Gelbildner ausgewählt aus der Gruppe der niedermolekularen Gelbildner mit einer molaren Masse bis 2000 g/mol, insbesondere aus der Gruppe der cyclischen Dipeptide, der cyclischen Dipeptidderivate und Dibenzylidensorbitol. Aufgrund seiner technischen Wirkung besonders stärker bevorzugt ist der mindestens eine Gelbildner Dibenzylidensorbitol (DBS).

[0078] Eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelportion enthält, in einigen Ausführungsformen, mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder (Gerüststoff).

[0079] Zu den generell einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere die Aminocarbonsäuren und deren Salze, Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische (Co)Builder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen Mittel allerdings phosphatfrei.

[0080] Weiterhin geeignet als Gerüststoffe sind Phosphonate. Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Phosphonate sind in den Reinigungsmittelportionseinheiten vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, enthalten.

[0081] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Phosphonat, wie voranstehend beschrieben. In verschiedenen Ausführungsformen ist das mindestens eine Phosphonat in dem Gelkörper enthalten.

[0082] Erfindungsgemäß geeignet sind weiterhin die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren (Polycarboxylate), wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine, insbesondere zwei bis acht Säurefunktionen, bevorzugt zwei bis sechs, insbesondere zwei, drei, vier oder fünf Säurefunktionen im gesamten Molekül tragen. Bevorzugt sind als Polycarbonsäuren somit Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren Tetracarbonsäuren und Pentacarbonsäuren, insbesondere Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren. Dabei können die Polycarbonsäuren noch weitere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Hydroxyl- oder Aminogruppen, tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren (bevorzugt Aldarsäuren, beispielsweise Galactarsäure und Glucarsäure), Aminocarbonsäuren, insbesondere Aminodicarbonsäuren, Aminotricarbonsäuren, Aminotetracarbonsäuren, wie beispielsweise Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Asparaginsäurediacetat (ASDA), Hydroxyethyliminodiacetat (HEIDA), Iminodisuccinat (IDS) und Ethylendiamindisuccinat (EDDS), und deren Derivate sowie Mischungen von diesen, wobei Glutamin-N,N-diessigsäure (auch als N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutaminsäure oder GLDA bezeichnet) wie oben beschrieben vorzugsweise ausgenommen ist. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, MGDA und Mischungen aus diesen.

[0083] Weiterhin geeignet sind polymere Polycarboxylate (organische Polymere mit einer Vielzahl, an (insbesondere größer zehn) Carboxylatfunktionen im Makromolekül), Polyaspartate, Polyacetale und Dextrine.

[0084] Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucuronsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0085] Weiterhin geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Geeig-

nete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein. Bei den angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert.

[0086] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Gerüststoffen zählen weiterhin kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+i} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen.

[0087] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien können insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate eingesetzt werden. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt.

[0088] Als Gerüststoffe sind weiterhin auch Carbonat(e) und Hydrogencarbonat(e) geeignet, wobei Alkalicarbonat(e) bevorzugt sind, insbesondere Natriumcarbonat (Soda). Typische Mengen liegen im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0089] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Gerüststoffe, insbesondere mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate und Carbonate, vorzugsweise aus der Gruppe der Carbonate.

[0090] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Gerüststoffe in Gewichtsanteilen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% umfasst, insbesondere mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate und Carbonate, vorzugsweise aus der Gruppe der Carbonate, insbesondere Carbonate in Gewichtsanteilen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-%.

[0091] In verschiedenen Ausführungsformen enthält eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Sulfopolymer. Der Gewichtsanteil des Sulfopolymers am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportionseinheit beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%. Das Sulfopolymer wird üblicherweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, wobei die wässrigen Lösungen typischerweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 40 Gew.-% Sulfopolymere enthalten.

[0092] Als Sulfopolymer wird vorzugsweise ein copolymeres Polysulfonat, vorzugsweise ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat, eingesetzt.

[0093] Die Copolymere können zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen. Bevorzugte copolymeres Polysulfonate enthalten neben Sulfonsäuregruppen-haltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren.

[0094] Als ungesättigte Carbonsäure(n) wird/werden mit besonderem Vorzug ungesättigte Carbonsäuren der Formel $\text{R}^1(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ eingesetzt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0095] Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloroacrylsäure, α -Cyanoacrylsäure, Crotonsäure, α -Phenyl-Acrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Sorbinsäure, Zimtsäure oder deren Mischungen. Einsetzbar sind selbstverständlich auch die ungesättigten Dicarbonsäuren.

[0096] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel

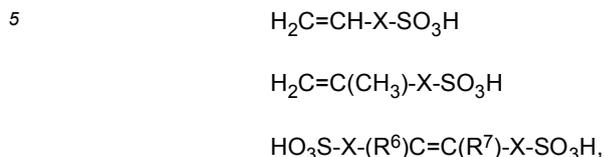


bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, $-\text{CH}_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOR}^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt

EP 4 345 155 A1

ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[0097] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



[0098] in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

[0099] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlösliche Salze.

[0100] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0101] Die Monomerenverteilung der bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0102] Die Molmasse der bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymeren kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Reinigungsmittelportionseinheiten sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0103] In verschiedenen Ausführungsformen umfassen die Copolymeren neben Carboxylgruppen-haltigem Monomer und Sulfonsäuregruppen-haltigem Monomer weiterhin wenigstens ein nichtionisches, vorzugsweise hydrophobes Monomer. Durch den Einsatz dieser hydrophob modifizierten Polymere konnte insbesondere die Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Reinigungsmittelportionseinheiten verbessert werden.

[0104] Anionische Copolymeren umfassend Carbonsäuregruppen-haltige Monomere, Sulfonsäuregruppenhaltige Monomere und nichtionische Monomere, insbesondere hydrophobe Monomere, werden daher erfindungsgemäß bevorzugt. Als nichtionische Monomere werden vorzugsweise Monomere der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{R}^2)\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-\text{R}^4$ eingesetzt, in der R bis R^3 unabhängig voneinander für $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_5$ steht, X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, und R^4 für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen oder für einen ungesättigten, vorzugsweise aromatischen Rest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

[0105] Besonders bevorzugte nichtionische Monomere sind Buten, Isobuten, Penten, 3-Methylbuten, 2-Methylbuten, Cyclopenten, Hexen, Hexen-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylpenten-1, Cyclohexen, Methylcyclopenten, Cyclohepten, Methylcyclohexen, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,4-Dimethylhexen-1, 2,5-Dimethylhexen-1, 3,5-Dimethylhexen-1, 4,4-Dimethylhexan-1, Ethylcyclohexyn, 1-Octen, alpha-Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Hexadecen, 1-Oktadecen und C22-alpha-Olefin, 2-Styrol, alpha-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-Benzylstyrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäurepentylester, Acrylsäurehexylester, Methacrylsäuremethylester, N-(Methyl)acrylamid, Acrylsäure-2-Ethylhexylester, Methacrylsäure-2-Ethylhexylester, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid, Acrylsäureoctylester, Methacrylsäureoctylester, N-(Octyl)acrylamid, Acrylsäurelaurylester, Methacrylsäurelaurylester, N-(Lauryl)acrylamid, Acrylsäurestearylester, Methacrylsäurestearylester, N-(Stearyl)acrylamid, Acrylsäurebehenylester, Methacrylsäurebehenylester und N-(Behenyl)acrylamid oder deren Mischungen.

[0106] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten hydrophob modifizierten Copolymeren beträgt in Bezug auf das Sulfonsäuregruppen-haltige Monomer, das hydrophobe Monomer und das Carbonsäuregruppen-haltige Monomer vorzugsweise jeweils 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Sulfonsäure-

gruppen-haltigen Monomers und des hydrophoben Monomers jeweils 5 bis 30 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 60 bis 80 Gew.-%, die Monomere sind hierbei vorzugsweise ausgewählt aus den zuvor genannten.

[0107] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 8 Gew.-% eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers, vorzugsweise eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers aus der Gruppe der Polycarboxylate, bevorzugt Polymere, welche Acrylat und/oder Methacrylat umfassen, insbesondere Polymere, die zusätzlich Sulfonsäuregruppenhaltige Monomere umfassen.

[0108] Derartige wasch- und reinigungsaktive Polymere wurden vorangehend beschrieben.

[0109] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Reinigungsmittelportionseinheit wasch- oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Natriumsalze organischer und anorganischer Säuren und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 95 Gew.-% dieses Natriumsalzes liegt als Bestandteil der Hüllsubstanz vor.

[0110] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit Citrat in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0111] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit Aminocarboxylate, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe MGDA, GLDA, EDDS und/oder deren Salzen.

[0112] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit MGDA, GLDA, EDDS und/oder deren Salze in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0113] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit MGDA und/oder deren Salz in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit

In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die wie hierin beschriebene Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Bleichmittel.

[0114] Bleichmittel sind wasch- oder reinigungsaktive Substanzen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurige Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure, Phthaliminopersäure oder Dipiperdodecandisäure. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel. Als Bleichmittel werden erfindungsgemäß die Percarbonate und hier insbesondere Natriumpercarbonat besonders bevorzugt.

[0115] Erfindungsgemäß werden Reinigungsmittelportionseinheiten bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

[0116] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die Reinigungsmittelportionseinheiten zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. 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. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolyure, insbesondere Tetraacetylglykolyuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Als Bleichaktivator wird erfindungsgemäß TAED, insbesondere in Kombination mit einem Percarbonat-Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ganz besonders bevorzugt.

[0117] Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, eingesetzt.

[0118] Ferner können die Reinigungsmittelportionseinheiten Bleichkatalysatoren enthalten. Die einsetzbaren Bleichkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf die Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise der Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, insbesondere der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats und der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mn_3 -TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mn_4 -TACN).

[0119] Es werden Reinigungsmittelportionseinheiten bevorzugt, die 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1

Gew.-% Bleichkatalysator, vorzugsweise einen Mn-Komplex, insbesondere einen Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mns-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclononan (Mn₄-TACN), enthalten.

[0120] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens einen Glaskorrosionsinhibitor, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0121] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

[0122] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0123] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0124] Für den Glaskorrosionsschutz geeignet sind weiterhin die löslichen anorganischen Zinksalze, insbesondere das Zinksulfat, Zinknitrat und Zinkchlorid.

[0125] In verschiedenen Ausführungsformen ist der mindestens eine Glaskorrosionsinhibitor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen organischer Carbonsäure, wobei besonders bevorzugt Zinksalze aus der Gruppe bestehend aus Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat, Zinkcitrat, Zinkricinoleat, Zinkabietat, und/oder Zinkoxalat sind; und/oder aus der Gruppe bestehend aus löslichen anorganischen Zinksalzen, wobei besonders bevorzugt Zinksulfat, Zinknitrat und Zinkchlorid sind.

[0126] Korrosionsinhibitoren dienen dem Schutze des Spülgutes oder der Maschine, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens besonders Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, insbesondere Cystein und/oder Cystin. Silberschutzmittel werden üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mittels, im Kontext der vorliegenden Erfindung also bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0127] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Silberschutzmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

[0128] In verschiedenen Ausführungsformen umfasst eine erfindungsgemäße Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cystein, Cystin und Mischungen davon.

[0129] Weiterhin können Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol repräsentieren häufig eingesetzte Silberschutzmittel. 3-Amino-5-alkyl-1,2,4-triazole bzw. ihre physiologisch verträglichen Salze stellen weitere Beispiele dar, wobei diese Substanzen üblicherweise in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-% eingesetzt werden. In diesem Kontext bevorzugte Säuren für die Salzbildung sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, organische Carbonsäuren wie Essig-, Glykol-, Citronen-, Bernsteinsäure. Ganz besonders wirksam sind 5-Pentyl-, 5-Heptyl-, 5-Nonyl-, 5-Undecyl-, 5-Isononyl-, 5-Versatic-10-säure-alkyl-3-amino-1,2,4-triazole sowie Mischungen dieser Substanzen.

[0130] Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und Stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z.B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen eingesetzt. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0131] Anstelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, können redoxaktive Substanzen eingesetzt werden. Diese Substanzen sind vorzugsweise anorganische redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0132] Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z.B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z.B. Stearat.

[0133] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$, sowie deren Gemische, so dass die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$ mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

[0134] Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellillawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren.

[0135] Bevorzugte Gelkörper sind transparent. Als "transparent" werden solche Gelkörper bezeichnet, welche im Wellenlängenbereich von 410 bis 800 nm bei wenigstens einer Wellenlänge, vorzugsweise bei 600 nm, eine Transmission oberhalb 20%, vorzugsweise oberhalb 30% und insbesondere oberhalb 35% aufweisen. Die Bestimmung der Transmission erfolgt dabei mittels VIS-Spektrometrie bei einer Probertemperatur von 20°C und einer Küvettenlänge von 10 mm.

[0136] Die Raumform des Gelkörpers ist grundsätzlich frei wählbar, seine Seitenflächen können beispielsweise konvex, konkav oder plan ausgestaltet sein. Gleichzeitig haben sich jedoch bestimmte räumliche Ausgestaltungen vor dem Hintergrund der Herstellbarkeit, Lagerung und den Gebrauch der Gelkörper als besonders vorteilhaft erwiesen haben.

[0137] Bei entsprechend vorteilhaften Reinigungsmittelportionseinheiten weist der Gelkörper eine flache Unterseite auf, deren größte Diagonale größer ist als die Höhe des Gelkörpers. Diese Körper sind nicht nur in einfacher Weise, beispielsweise mittels Gießverfahren herstellbar, sie lassen sich zudem einfach und platzsparend verpacken und eignen sich für die Dosierung über die Dosier- oder Einspülkammern von elektronischen Reinigungsgeräten. Bevorzugt ist es, wenn der Gelkörper eine flache Unterseite aufweist, deren größte Diagonale mehr als das 1,5-fache, vorzugsweise mehr als das 2-fache der Höhe des Gelkörpers beträgt.

[0138] Für die Herstellbarkeit, beispielsweise in Bezug auf die Entformung des Gelkörpers aus einer Gießform, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Unterseite des Gelkörpers keine Ecken aufweist. Bevorzugte Gelkörper sind daher durch ovale Unterseiten oder alternativ durch ellipsoide oder runde, vorzugsweise runde Unterseiten gekennzeichnet. Entsprechende Gelkörper mit nicht eckiger Unterseite werden aufgrund ihrer Optik zudem von vielen Verbrauchern bevorzugt. Bevorzugt sind daher beispielsweise solche Gelkörper, welche eine Unterseite und eine Oberseite aufweisen, die durch eine zylindrische Mantelfläche miteinander verbunden sind.

[0139] Vorteile in Bezug auf die Raumnutzung bei Herstellung und Verpackung werden durch eckige Unterseiten realisiert. Werden die Gelkörper beispielsweise in Form von Platten gegossen, welche nachfolgend in Gelkörper zerschnitten werden, so sind eckige Unterseiten von Vorteil, da sich derartige Gelkörper ohne Anfall von Restmengen zerschneiden lassen und in raumsparender Weise verpacken lassen. In einer alternativen Ausführungsform weisen bevorzugte Gelkörper daher eckige Unterseiten, insbesondere dreieckige, viereckige oder sechseckige Unterseiten auf.

[0140] In Bezug auf die Herstellung, Verpackung und den Gebrauch der Reinigungsmittelportionseinheiten hat es sich zudem als vorteilhaft erwiesen, wenn die Gelkörper eine zur Unterseite planparallele Oberseite aufweisen.

[0141] In einer ersten bevorzugten geometrischen Ausführungsform weist der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite auf, welche die gleiche geometrische Form aufweisen, wobei die Unterseite und die Oberseite die gleiche Flächengröße besitzen. Entsprechende Gelkörper lassen sich, wie bereits zuvor beschrieben, in einfacher Weise beispielsweise durch Gießen von Platten und nachfolgendes zerschneiden der Platten zu einzelnen Gelkörpern herstellen. Diese Gelkörper können zudem in etwaigen nachfolgenden Verfahrensschritten, bei der Verpackung oder dem Gebrauch durch den Nutzer aufgrund der geometrischen Identität von Unter- und Oberseite in einfacherer Weise räumlich ausgerichtet werden als Gelkörper mit einer geringeren Körpersymmetrie. Dies gilt insbesondere für Gelkörper, welche gleichzeitig eine zur Unterseite planparallele Oberseite aufweisen. Beispiele für derartige Gelkörper sind Kreiszyylinder, elliptische Zylinder, Parallelepipede, Rhomboeder, gerade oder schiefe Prismen, Quader oder Würfel. Zur Gruppe der Kreiszyylinder und elliptischen Zylinder zählen wiederum die senkrechten Kreiszyylinder und elliptischen Zylinder sowie die schiefen Kreiszyylinder und elliptischen Zylinder. Aufgrund ihrer einfachen Herstellung durch Einzelung aus einer Platte bevorzugt sind Gelkörper in Form senkrechter Kreiszyylinder, senkrechter elliptischer Zylinder, gerader Prismen, gerader Quader oder Würfel.

[0142] In einer alternativen Ausführungsform weist der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite auf, welche die gleiche geometrische Form besitzen, wobei die Unterseite und die Oberseite unterschiedliche Flächengrößen aufweisen. Entsprechende Gelkörper können aufgrund ihrer attraktiven Optik oder ihrer optimierten Passform bei gleichzeitig ver-

gleichsweise einfacher Herstellbarkeit bevorzugt sein. Beispiele für derartige Gelkörper sind Kreiszyylinder oder elliptische Zylinder mit einer konvexen oder konkaven Unterseite und einer planen Oberseite. Weitere Beispiele sind Kegelstümpfe oder Pyramidenstümpfe.

[0143] Zusammenfassend lassen sich bevorzugte Anmeldegegenstände charakterisieren als Reinigungsmittelportionseinheiten, umfassend einen Gelkörper mit einer Unterseite und einer Oberseite, wobei die Fläche der Oberseite 80 bis 100%, vorzugsweise 90 bis 100% und insbesondere 98 bis 100% der Unterseite beträgt.

[0144] Neben dem Gelkörper umfasst die Reinigungsmittelportionseinheit als weiteren wesentlichen Bestandteil eine wasserlösliche Hüllsubstanz, welche den Gelkörper anteilsweise bedeckt.

[0145] Aus Gründen der vereinfachten Herstellung, des verminderten Verpackungsanteils und der verbesserten Ästhetik werden Reinigungsmittelportionseinheiten bevorzugt, bei denen der Gelkörper wenigstens 10%, vorzugsweise wenigstens 15% und insbesondere wenigstens 20% der Gesamtoberfläche der Reinigungsmittelportionseinheit ausbildet. Aus den gleichen Gründen ist es bevorzugt, wenn die Hüllsubstanz 20 bis 90%, vorzugsweise 30 bis 80% und insbesondere 40 bis 75% der Oberfläche des Gelkörpers bedeckt.

[0146] Bevorzugt ist es weiterhin, wenn die wasserlösliche Hüllsubstanz die Oberfläche des Gelkörpers auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Gelkörpers bedeckt, da auf diese Weise die Handhabung der Reinigungsmittelportionseinheit durch den Verbraucher vereinfacht werden kann.

[0147] Darüber hinaus hat diese Art der Oberflächenbedeckung Vorteile in Bezug auf die Verpackung der Reinigungsmittelportionseinheiten, insbesondere bei der Verpackung von mehreren Reinigungsmittelportionseinheiten miteinander, beispielsweise bei der gestapelten Anordnung der Reinigungsmittelportionseinheiten in einer Umverpackung.

[0148] Aus den vorgenannten Gründen sind insbesondere solche Reinigungsmittelportionseinheiten bevorzugt, bei denen der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die wasserlösliche Hüllsubstanz sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers wenigstens anteilsweise bedeckt. Vorzugsweise sind sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers zu wenigstens 40 %, bevorzugt zu wenigstens 60% und insbesondere zu wenigstens 80% bedeckt.

[0149] In einer speziellen Ausführungsform weist der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite auf und die wasserlösliche Hüllsubstanz bedeckt sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers vollflächig.

[0150] In der Reinigungsmittelportionseinheit kann die Hüllsubstanz als einzelner Formkörper oder in Form mehrerer Formkörper ausgebildet sein.

[0151] In einer ersten Ausführungsform liegt die Hüllsubstanz in Form eines einzelnen Formkörpers vor, welcher auf seiner Oberfläche $n = 2$ Punkte aufweist, deren Flächennormalen zusammenfallen.

[0152] Entsprechend bevorzugte Reinigungsmittelportionseinheiten umfassen

a) einen formstabilen Gelkörper, umfassend eine Unterseite, eine Oberseite und eine die Unterseite und die Oberseite verbindende zylindrische Mantelfläche,

b) eine Hüllsubstanz in Form eines einzelnen Formkörpers, welche die Unterseite und die Mantelfläche des formstabilen Gelkörpers bedeckt, wobei

i) die Hüllsubstanz auf ihrer äußeren Oberfläche $n > 1$ Punkte aufweist, deren Flächennormalen sowohl durch die Hüllsubstanz als auch durch den formstabilen Gelkörper verlaufen und sich in einem Winkel $360^\circ/n$ treffen und

ii) das Längenverhältnis der von diesen Flächennormalen innerhalb der Hüllsubstanz verlaufenden Strecke zu der von diesen Flächennormalen innerhalb des Gelkörpers verlaufenden Strecke 1:3 bis 1:14, vorzugsweise 1:4 bis 1:10 beträgt.

[0153] Als alternative Ausführungsform haben sich Reinigungsmittelportionseinheiten bewährt, bei denen die Hüllsubstanz in Form von zwei Formkörpern vorliegt deren Flächennormalen zusammenfallen.

[0154] Die resultierenden bevorzugten Reinigungsmittelportionseinheit, umfassen

a) einen formstabilen Gelkörper, umfassend eine Unterseite, eine Oberseite und eine die Unterseite und die Oberseite verbindende zylindrische Mantelfläche,

b) eine Hüllsubstanz in Form von zwei Formkörpern, welche die Unterseite und die Oberseite des formstabilen Gelkörpers bedecken, wobei

i) die Flächennormalen der Formkörper sowohl durch die Hüllsubstanz als auch durch den formstabilen Gelkörper verlaufen und sich in einem Winkel von 180° treffen und

ii) das Längenverhältnis der von diesen Flächennormalen innerhalb der Hüllsubstanz verlaufenden Strecke zu der von diesen Flächennormalen innerhalb des Gelkörpers verlaufenden Strecke 1:3 bis 1:14, vorzugsweise 1:4 bis 1:10 beträgt.

[0155] In dem Maße, in welchem sich der Verlauf der für den Anspruchsgegenstand kennzeichnenden, durch die Hüllsubstanz verlaufenden Flächennormalen als vorteilhaft für die Handhabbarkeit der Reinigungsmittelportionseinheiten erwiesen hat, kann die Optik der Reinigungsmittelportionseinheiten durch einen Formkörperaufbau verbessert werden, welcher einen Gelkörper vorsieht, der auf seiner äußeren, von der Hüllsubstanz unbedeckten Oberfläche mindestens einen Punkt aufweist, dessen Flächennormale ihn mit einem weiteren Punkt auf der äußeren, von der Hüllsubstanz unbedeckten Oberfläche des Gelkörpers verbindet. Diese optischen Vorteile ergeben sich insbesondere im Falle der oben beschriebenen transparenten Gelkörper.

[0156] Der Gelkörper und die Hüllsubstanz sind vorzugsweise haftend miteinander verbunden.

[0157] Die Hüllsubstanz kann auf unterschiedliche Weise konfektioniert werden. Als technisch ein einfacher Weise umsetzbar hat sich der Einsatz von Gießkörpern erwiesen. Die Herstellung der Hüllsubstanz durch Gießverfahren hat den Vorteil, dass unterschiedlichste Geometrien herstellbar sind. Bei den Gießkörpern handelt es sich mit besonderem Vorzug um erstarrte Schmelzen.

[0158] Aufgrund ihrer einfachen großtechnischen Herstellbarkeit werden Presskörper, insbesondere Tabletten als Hüllsubstanz besonders bevorzugt.

[0159] Unabhängig von dem zu ihrer Herstellung eingesetzten Verfahren weist die Hüllsubstanz vorzugsweise eine Bruchfestigkeit von 50 N bis 300 N, insbesondere von 70 N bis 200 N auf. Diese Bruchfestigkeit gewährleistet zum einen eine ausreichende Stabilität der Hüllsubstanz bei Produktion, Transport und Handhabung durch den Verbraucher und stellt zum anderen ein zufriedenstellendes Auflösungsverhalten der Hüllsubstanz in einer wässrigen Flotte sicher. Die Härte der Hüllsubstanz wird durch Verformung bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Hüllsubstanz einwirkt und die maximale Kraft, der diese standhält, ermittelt wird. Zur Bestimmung der Hüllsubstanzhärte eignet sich beispielsweise ein Tablettenprüfgerät der Firma Sotax.

[0160] In einer bevorzugten Ausführungsform der Reinigungsmittelportionseinheiten trägt auch deren Hüllsubstanz zur wasch- und reinigungsaktiven Wirkung bei. Entsprechende Reinigungsmittelportionseinheiten umfassen eine Hüllsubstanz, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 82 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.

[0161] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Hüllsubstanz einen oder mehrere wasch- oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, und Silberschutzmittel.

[0162] Eine erste Gruppe in die Hüllsubstanz integrierter wasch- oder reinigungsaktiver Inhaltsstoffe bilden die Duftstoffe. Deren Einarbeitung in die Hüllsubstanz stellt ein für den Verbraucher wahrnehmbares Dufterleben sicher, welches bei Einarbeitung der Duftstoffe in den Gelkörper nicht in gleicher Weise gewährleistet werden kann.

[0163] Eine weitere Gruppe bevorzugt in der Hüllsubstanz eingearbeiteter wasch- oder reinigungsaktiver Inhaltsstoffe bilden die Gerüststoffe, insbesondere die Zeolithe, Silikate und Carbonate, besonders bevorzugt insbesondere die Zeolithe oder Carbonate.

[0164] Der Gewichtsanteil dieser Aktivstoffe am Gesamtgewicht der Hüllsubstanz beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Hüllsubstanzen, welche, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% Zeolithen enthalten. Diese Aktivstoffe tragen nicht nur zur bestimmungsgemäßen Wasch- und Reinigungswirkung bei, sondern verbessern im Falle einer Bedruckung der Hüllsubstanzoberfläche auch die Konturschärfe und Beständigkeit des Druckbildes. In einer alternativen Ausführungsform werden Hüllsubstanzen bevorzugt, welche, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% Carbonat enthalten. Diese Aktivstoffe erhöhen nicht nur die bestimmungsgemäße Wasch- und Reinigungswirkung sondern verbessern darüber hinaus die Verpressbarkeit der Hüllsubstanz.

[0165] Zur Verbesserung des Druckbildes enthalten bevorzugte Hüllsubstanzen bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% einer organischen Säure. Als organische Säure werden solche Aktivstoffe bezeichnet, welche in Säureform, also nicht in Form ihres Salzes, in der Hüllsubstanz enthalten sind.

[0166] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Hüllsubstanz intransparent. Als "intransparent" werden solche Hüllsubstanzen bezeichnet, welche im Wellenlängenbereich von 410 bis 800 nm bei wenigstens einer Wellenlänge, vorzugsweise bei 600 nm, eine Transmission unterhalb 10%, vorzugsweise unterhalb 5% und insbesondere unterhalb 1% aufweisen. Die Bestimmung der Transmission erfolgt dabei mittels VIS-Spektrometrie bei einer Proben temperatur von 20°C und einer Küvettenlänge von 10 mm.

[0167] Durch den Einsatz intransparenter Hüllsubstanzen entsteht insbesondere bei Einsatz in Kombination mit transparenten Gelkörpern eine Produktoptik, welche es dem Verbraucher ermöglicht, zwischen den von der Hüllsubstanz bedeckten und den von der Hüllsubstanz nicht bedeckten Oberflächen zu unterscheiden und die Reinigungsmittelportionseinheit, beispielsweise bei der Entnahme aus einem Gebinde, welches mehrere Reinigungsmittelportionseinheiten umfasst, gezielt an den von der Hüllsubstanz bedeckten Oberflächen zu greifen und auf diese Weise einen direkten Kontakt mit dem Gelkörper zu vermeiden.

[0168] Aus den vorgenannten Gründen weisen der Gelkörper und die Hüllsubstanz vorzugsweise eine Farbdifferenz

ΔE oberhalb 20, vorzugsweise oberhalb 40 auf.

[0169] Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften und ihrer einfacheren Herstellung sind bevorzugte Hüllsubstanzen weiß, also nicht farbig. Die weiße Farbe der Hüllsubstanz eignet sich in besonderer Weise zur Bedruckung.

[0170] Alternativ zu einer vorzugsweisen intransparent weißen Ausgestaltung der Hüllsubstanz kann diese auch farbig sein. Die farbige Ausgestaltung der Hüllsubstanz ermöglicht beispielsweise die optische Kommunikation spezifischer Produkteigenschaften, beispielsweise in Bezug auf dessen Wirkung oder Geruch. Um eine optische Unterscheidbarkeit von Gelkörper und Hüllsubstanz zu gewährleisten, weist die farbig ausgestaltete Hüllsubstanz vorzugsweise nicht die gleiche Farbe auf wie der Gelkörper. Selbstverständlich können auch farbige Fasermaterialien bedruckt sein.

[0171] In verschiedenen Ausführungsformen ist die Hüllsubstanz bedruckt.

[0172] Zur Verbesserung der Integrität der Reinigungsmittelportionseinheit kann diese eine Folienverpackung aufweisen, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn jede der Reinigungsmittelportionseinheiten eine separate Folienverpackung aufweist.

[0173] Werden Folienverpackungen eingesetzt, so sind Folienverpackungen aus einem wasserlöslichen Folienmaterial bevorzugt. Das wasserlösliche Folienmaterial kann ein oder mehrere strukturell verschiedene wasserlösliche(s) Polymer(e) umfassen. Als wasserlösliche(s) Polymer(e) eignen sich insbesondere Polymere aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohole (PVAL) sowie deren Copolymere.

[0174] Wasserlösliche Folienmaterialien basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

[0175] Die Herstellung der Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholcopolymere schließt in der Regel die Hydrolyse intermediären Polyvinylacetats ein. Bevorzugte Polyvinylalkohole und Polyvinylalkoholcopolymere weisen einen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% auf.

[0176] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Sulfonsäuren wie die 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS), Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus; unter den Estern sind C_{1-4} -Alkylester oder -Hydroxyalkylester bevorzugt. Als weitere Monomere kommen ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren, beispielsweise Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen daraus in Betracht.

[0177] Aufgrund ihrer Verfügbarkeit, einfachen Verarbeitbarkeit und biologischen Abbaubarkeit sind Folienverpackungen bevorzugt, welche zu mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus Polyvinylalkohol bestehen.

[0178] Zur Erhöhung der Stabilität der Reinigungsmittelportionseinheiten und zur Sicherstellung eines ausreichenden Füllgrads in der Umverpackung ist es bevorzugt, die Folienverpackung auf die Reinigungsmittelportionseinheiten aufzuschumpfen.

[0179] Aus Gründen der nachhaltigen Ausgestaltung der Reinigungsmittelportionseinheiten kann es angezeigt sein, auf eine Folienverpackung zu verzichten. Besonders bevorzugte Reinigungsmittelportionseinheiten weisen daher keine Umverpackung aus einem wasserlöslichen oder einem wasserunlöslichen Filmmaterial auf.

[0180] Die problemlose Entnahme der Reinigungsmittelportionseinheiten aus der Umverpackung kann weiterhin durch die Orientierung der Reinigungsmittelportionseinheiten in der Umverpackung begünstigt werden. In diesem Zusammenhang hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Reinigungsmittelportionseinheit gemeinsam mit mindestens einer weiteren Reinigungsmittelportionseinheit derart in einer gemeinsamen Umverpackung angeordnet ist, dass die Hüllsubstanz mindestens einer Reinigungsmittelportionseinheit in direktem Kontakt zum Gelkörper oder zur Hüllsubstanz, vorzugsweise zur Hüllsubstanz einer weiteren Reinigungsmittelportionseinheit steht.

[0181] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelportionseinheiten werden ein Gel und eine wasserlösliche Hüllsubstanz miteinander zu einer Reinigungsmitteldosiereinheit verbunden.

[0182] Eine bevorzugte Verfahrensvariante umfasst die Schritte:

- i) Bereitstellen eines Hüllmaterials;
- ii) Bereitstellen eines Gelkörpers;
- iii) Aufbringen eines Hüllmaterials auf die Oberfläche des Gelkörpers.

[0183] Zur Bereitstellung des Hüllmaterials in Schritt i) des Verfahrens ist es bevorzugt, ein teilchenförmiges Vorge-misch mit einem Pressdruck von 5 bis 30 kN zu verpressen. Die Bereitstellung des Gelkörpers in Schritt ii) erfolgt dem gegenüber vorzugsweise durch Erstarrung einer fließfähigen Zusammensetzung. Besonders bevorzugt ist es, in Schritt ii) eine fließfähige Zusammensetzung auf ein Hüllmaterial aufzutragen, wobei der Gelkörper durch nachfolgende Erstarrung der fließfähigen Zusammensetzung gebildet und haftend mit dem wasserlöslichen Hüllmaterial verbunden wird.

[0184] Der Gelkörper kann nach dem Aufbringen eines wasserlöslichen Hüllmaterials in Reinigungsmittelportionsein-

heiten zerteilt werden.

[0185] Ein letzter Anmeldegegenstand ist ein Verfahren zur Geschirrrreinigung, bei welchem eine zuvor beschriebene Reinigungsmittelportionseinheit in die Dosierkammer oder den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eingebracht wird.

5 **[0186]** Zusammenfassend werden durch diese Anmeldung u.a. die folgenden Gegenstände bereitgestellt:

1. Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend

a) einen formstabilen Gelkörper

10 b) eine Hüllsubstanz in Form eines Formkörpers, welche die Oberfläche des formstabilen Gelkörper anteilsweise bedeckt, wobei

i) der Gelkörper von 20 bis 45 Vol.-% der Reinigungsmitteldosiereinheit einnimmt, und

15 ii) der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht

- maximal 30 Gew.-% Tensid enthält,

- 50 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel enthält,

- einen Gelbildner in Gewichtsanteilen unterhalb 5 Gew.-% enthält iii) die Hüllsubstanz, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

20 - mindestens 80 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.

2. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 1, wobei die Portionseinheit ein Gewicht von 10 g bis 35 g, vorzugsweise von 13 g bis 30 g, insbesondere von 15 g bis 25 g aufweist.

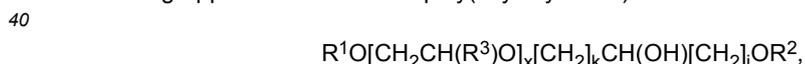
25 3. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 1 bis 2, wobei der Gelkörper 25 bis 40 Vol.-%, beispielsweise 30 bis 35 Vol.-%, der Reinigungsmittelportionseinheit einnimmt.

4. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Tensid enthält.

30 5. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt kein anionisches Tensid enthält.

35 6. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 20 Gew.-%, ein oder mehrere nichtionische Tenside enthält.

7. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 6, wobei der Gelkörper nichtionisches Tensid aus der Gruppe der endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



wobei R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen; R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht; x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen; wobei, wenn der Wert x > 2 ist, jedes R³ unterschiedlich sein kann.

50 8. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 7, wobei R¹ und R² vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind, und wobei für den Rest R³ H, -CH₃ oder -CH₂CH₃ besonders bevorzugt sind, wobei besonders bevorzugte Werte für x im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15 liegen.

55 9. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 7 und 8, wobei besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel Werte von k = 1 und j = 1 aufweisen, so dass sich die vorstehende Formel zu R¹O[CH₂CH(R³)O]_xCH₂CH(OH)CH₂OR² vereinfacht, wobei in dieser Formel R¹, R² und R³ wie oben definiert sind und x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, wobei besonders bevorzugt Tenside sind, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

EP 4 345 155 A1

10. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 6 bis 9, wobei ein oder mehrere nichtionische Tenside ausgewählt sind aus nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1\text{-CH(OH)CH}_2\text{O-(AO)}_w\text{-R}^2$, wobei

- R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C 6-24-Alkyl- oder-Alkenylrest steht;
- R^2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;
- A für einen Rest aus der Gruppe CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, vorzugsweise für CH_2CH_2 steht, und
- w für Werte zwischen 1 und 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 40 steht.

11. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 10, wobei ein oder mehrere nichtionische Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{10-80}$ -2- hydroxyalkylethern, C_{8-12} Fettalkohol-(EO) $_{22}$ -2-hydroxydecylethern und C_{4-22} Fettalkohol-(EO) $_{40-80}$ -2-hydroxyalkylethern.

12. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper mindestens ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether enthält.

13. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 55 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel enthält.

14. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält.

15. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper organisches Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie deren Mischungen, vorzugsweise aus der Gruppe Propandiol, Glycerin und deren Mischungen enthält.

16. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 14 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 3 und 13 Gew.-% Wasser enthält.

17. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% Gelbildner enthält.

18. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelbildner ausgewählt ist aus der Gruppe der niedermolekularen Gelbildner mit einer molaren Masse bis 2000 g/mol, insbesondere aus der Gruppe der cyclischen Dipeptide, der cyclischen Dipeptidderivate und Dibenzylidensorbitol.

19. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei als Gelbildner Dibenzylidensorbitol eingesetzt wird.

20. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 8 Gew.-% eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers, vorzugsweise eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers aus der Gruppe der Polycarboxylate (Builderpolymere; 0-15 Gew.-%), bevorzugt Polymere, welche Acrylat und/oder Methacrylat umfassen, insbesondere Polymere, die zusätzlich Sulfonsäuregruppenhaltige Monomere umfassen, enthält.

21. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens eine Enzymzubereitung umfasst.

22. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Menge aller Amylasen, bezogen auf die Menge an aktivem Enzymprotein, in der Reinigungsmittelportionseinheit von 1 bis 100 mg, bevorzugt 4 bis 50 mg, insbesondere 6 bis 25 mg beträgt.

EP 4 345 155 A1

23. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Menge aller Proteasen, bezogen auf die Menge an aktivem Enzymprotein, in der Reinigungsmittelportionseinheit 2 bis 800 mg, bevorzugt 4 bis 200 mg, insbesondere 6 bis 100 mg beträgt.
- 5 24. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung enthält.
25. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 82 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.
- 10 26. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz einen oder mehrere wasch- oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel enthält.
- 15 27. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Gerüststoffe, insbesondere mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate und Carbonate, vorzugsweise aus der Gruppe der Carbonate umfasst.
- 20 28. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Gerüststoffe in Gewichtsanteilen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% umfasst, insbesondere mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate und Carbonate, vorzugsweise aus der Gruppe der Carbonate, insbesondere Carbonate in Gewichtsanteilen von 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% umfasst.
- 25 29. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit wasch- oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Natriumsalze organischer und anorganischer Säuren enthält und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 95 Gew.-% dieses Natriumsalzes als Bestandteil der Hüllsubstanz vorliegt.
- 30 30. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit Citrat in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% umfasst, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.
- 35 31. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit Aminocarboxylate, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe MGDA, GLDA, EDDS und/oder deren Salzen umfasst.
32. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 31, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit MGDA, GLDA, EDDS und/oder deren Salze in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% umfasst, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.
- 40 33. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 31 bis 32, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit MGDA und/oder deren Salz in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.
- 45 34. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Bleichmittel, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 35 Gew.-%, noch bevorzugter 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-%, und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils basierend auf dem Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, enthält; wobei das mindestens eine Bleichmittel vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumpercarbonat; Natriumperborat-tetrahydrat; Natriumperborat-monohydrat; Peroxyphosphaten; Citratperhydraten; und H₂O₂ liefernden persäuren Salzen oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.
- 50 35. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 34, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator, vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, enthält; wobei der mindestens eine Bleichaktivator vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vor-
- 55

EP 4 345 155 A1

zugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, noch bevorzugter aus der Gruppe bestehend aus mehrfach acylierten Alkylendiaminen, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierten Triazinderivaten, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierten Glykolurilen, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimiden, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierten Phenolsulfonaten, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS); wobei der mindestens eine Bleichaktivator besonders bevorzugt TAED ist, insbesondere in Kombination mit einem Percarbonat-Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat.

36. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 34 bis 35, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit zusätzlich mindestens einen Bleichkatalysator, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit enthält; wobei der mindestens einen Bleichkatalysator vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus bleichverstärkenden Übergangsmetallsalzen und Übergangsmetallkomplexen, vorzugsweise der Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, insbesondere der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats und der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mns-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclononan (Mn_4 -TACN), wobei es sich bei dem mindestens einen Bleichmittel insbesondere um einen Mn-Komplex, insbesondere einen Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mns-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclononan (Mn_4 -TACN) handelt.

37. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Phosphonat, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, enthält, wobei das mindestens eine Phosphonat vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyalkan- und Aminoalkanphosphonaten, wobei unter den Hydroxyalkanphosphonaten das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) besonderws bevorzugt ist und unter den Aminoalkanphosphonaten das Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), das Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe besonders bevorzugt sind.

38. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 37, wobei das mindestens eine Phosphonat in dem Gelkörper enthalten ist.

39. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Sulfopolymer, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 14 Gew.-%, vor allem von 6 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit, enthält.

40. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 39, wobei es sich bei dem mindestens einen Sulfopolymer um ein copolymeres Polysulfonat, insbesondere um ein hydrophob modifiziertes copolymeres Polysulfonat handelt, wobei die Copolymere zwei, drei, vier oder mehr unterschiedliche Monomereinheiten aufweisen können.

41. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 40, wobei copolymeres Polysulfonate neben Sulfonsäuregruppenhaltigem(n) Monomer(en) wenigstens ein Monomer aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren enthalten, bevorzugt aus der Gruppe der ungesättigten Carbonsäuren der Formel $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$, wobei R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

42. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 39 bis 41, wobei Sulfonsäuregruppenhaltige Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Monomeren der Formel $R^5(R^1)C=C(R^1)-X-SO_3H$, wobei R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n$

EP 4 345 155 A1

mit $n = 0$ bis 4, $\text{COO}-(\text{CH}_2)_k^-$ mit $k = 1$ bis 6, $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2^-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$,

5 43. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 42, wobei Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyl-oxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid
10 sowie Mischungen der genannten Säuren oder deren wasserlöslichen Salzen.

15 44. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 39 bis 43, wobei die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, wobei teil- oder vollneutralisierte sulfonsäuregruppenhaltige Copolymere bevorzugt sind.

20 45. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 40 bis 44, wobei die Monomerenverteilung bei Copolymeren, die nur Carbonsäuregruppen-haltige Monomere und Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere enthalten, jeweils 5 bis 95 Gew.-% beträgt, wobei bevorzugt der Anteil des Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomers 50 bis 90 Gew.-% und der Anteil des Carbonsäuregruppen-haltigen Monomers 10 bis 50 Gew.-% beträgt.

25 46. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 40 bis 45, wobei die Molmasse der Sulfo-Copolymere von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} beträgt.

30 47. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens einen Glaskorrosionsinhibitor enthält, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

35 48. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 47, wobei der mindestens eine Glaskorrosionsinhibitor ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen organischer Carbonsäure, wobei besonders bevorzugt Zinksalze aus der Gruppe bestehend aus Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat, Zinkcitrat, Zinkricinooleat, Zinkabietat, und/oder Zinkoxalat sind; und/oder aus der Gruppe bestehend aus löslichen anorganischen Zinksalzen, wobei besonders bevorzugt Zinksulfat, Zinknitrat und Zinkchlorid sind.

40 49. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens ein Silberschutzmittel enthält, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.

45 50. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 49, wobei das Silberschutzmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cystein, Cystin und Mischungen davon.

50 51. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine flache Unterseite aufweist, deren größte Diagonale größer ist als die Höhe des Gelkörpers.

55 52. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine flache Unterseite aufweist, deren größte Diagonale mehr als das 1,5-fache, vorzugsweise mehr als das 2-fache der Höhe des Gelkörpers beträgt.

53. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine ovale Unterseite aufweist.

54. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 1 bis 52, wobei der Gelkörper eine ellipsoide oder runde, vorzugsweise eine runde Unterseite aufweist.

55 55. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 1 bis 52, wobei der Gelkörper eine eckige, Unterseite aufweist.

EP 4 345 155 A1

56. Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 55, wobei der Gelkörper eine dreieckige, viereckige oder sechseckige Unterseite aufweist.
- 5 57. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine zur Unterseite planparallele Oberseite aufweist.
- 10 58. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist, welche die gleiche geometrische Form aufweisen und wobei die Unterseite und die Oberseite die gleiche Flächengröße aufweisen.
- 15 59. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist, welche die gleiche geometrische Form aufweisen und wobei die Unterseite und die Oberseite unterschiedliche Flächengrößen aufweisen.
- 20 60. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist, welche durch eine zylindrische Mantelfläche miteinander verbunden sind.
61. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die Fläche der Oberseite 80 bis 100%, vorzugsweise 90 bis 100% und insbesondere 98 bis 100% der Unterseite beträgt.
- 25 62. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz als Gießkörper vorliegt.
63. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz als Presskörper, vorzugsweise als Tablette vorliegt.
- 30 64. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz eine Bruchfestigkeit von 50 N bis 300 N, insbesondere von 70 N bis 200 N aufweist.
65. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper und die Hüllsubstanz haftend miteinander verbunden sind.
- 35 66. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper wenigstens 10%, vorzugsweise wenigstens 15% und insbesondere wenigstens 20% der Gesamtoberfläche der Reinigungsmittelportionseinheit ausbildet.
- 40 67. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz 20 bis 90%, vorzugsweise 30 bis 80% und insbesondere 40 bis 75% der Oberfläche des Gelkörpers bedeckt.
68. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper einen Farbstoff enthält.
69. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper transparent ist.
- 45 70. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz intransparent ist.
71. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz weiß ist.
- 50 72. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz farbig ist.
73. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper und die Hüllsubstanz eine Farbdifferenz ΔE oberhalb 20, vorzugsweise oberhalb 40 aufweisen.
- 55 74. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz bedruckt ist.
75. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die wasserlösliche Hüllsubstanz die Oberfläche des Gelkörpers auf zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Gelkörpers bedeckt.

EP 4 345 155 A1

76. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die wasserlösliche Hüllsubstanz sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers wenigstens anteilsweise bedeckt.
- 5 77. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die wasserlösliche Hüllsubstanz sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers zu wenigstens 40 %, vorzugsweise zu wenigstens 60% und insbesondere zu wenigstens 80% bedeckt.
- 10 78. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die wasserlösliche Hüllsubstanz sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers vollflächig bedeckt.
- 15 79. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz in Form eines einzelnen Festkörpers vorliegt, welcher auf seiner Oberfläche $n = 2$ Punkte aufweist, deren Flächennormalen zusammenfallen.
- 20 80. Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend
- a) einen formstabilen Gelkörper, umfassend eine Unterseite, eine Oberseite und eine die Unterseite und die Oberseite verbindende zylindrische Mantelfläche,
 - b) eine Hüllsubstanz in Form eines einzelnen Festkörpers, welche die Unterseite und die Mantelfläche des formstabilen Gelkörpers bedeckt, wobei
- 25 i) die Hüllsubstanz auf ihrer äußeren Oberfläche $n > 1$ Punkte aufweist, deren Flächennormalen sowohl durch die Hüllsubstanz als auch durch den formstabilen Gelkörper verlaufen und sich in einem Winkel $360^\circ/n$ treffen und
 - ii) das Längenverhältnis der von diesen Flächennormalen innerhalb der Hüllsubstanz verlaufenden Strecke zu der von diesen Flächennormalen innerhalb des Gelkörpers verlaufenden Strecke 1:3 bis 1:14, vorzugsweise 1:4 bis 1:10 beträgt.
- 30 81. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Hüllsubstanz in Form von zwei Festkörpern vorliegt deren Flächennormalen zusammenfallen.
- 35 82. Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend
- a) einen formstabilen Gelkörper, umfassend eine Unterseite, eine Oberseite und eine die Unterseite und die Oberseite verbindende zylindrische Mantelfläche,
 - b) eine Hüllsubstanz in Form von zwei Festkörpern, welche die Unterseite und die Oberseite des formstabilen Gelkörpers bedecken, wobei
- 40 i) die Flächennormalen der Festkörper sowohl durch die Hüllsubstanz als auch durch den formstabilen Gelkörper verlaufen und sich in einem Winkel von 180° treffen und
 - ii) das Längenverhältnis der von diesen Flächennormalen innerhalb der Hüllsubstanz verlaufenden Strecke zu der von diesen Flächennormalen innerhalb des Gelkörpers verlaufenden Strecke 1:3 bis 1:14, vorzugsweise 1:4 bis 1:10 beträgt.
- 45 83. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei der Gelkörper auf seiner äußeren, von der Hüllsubstanz unbedeckten Oberfläche mindestens einen Punkt aufweist, dessen Flächennormale ihn mit einem weiteren Punkt auf der äußeren, von der Hüllsubstanz unbedeckten Oberfläche des Gelkörpers verbindet.
- 50 84. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit keine Umverpackung aus einem wasserlöslichen Filmmaterial aufweist.
- 55 85. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit keine Umverpackung aus einem wasserunlöslichen Filmmaterial aufweist.
86. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit

gemeinsam mit mindestens einer weiteren Reinigungsmittelportionseinheit derart in einer gemeinsamen Umverpackung angeordnet ist, dass die Hüllsubstanz mindestens einer Reinigungsmittelportionseinheit in direktem Kontakt zum Gelkörper oder zur Hüllsubstanz, vorzugsweise zur Hüllsubstanz einer weiteren Reinigungsmittelportionseinheit steht.

5
87. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelportionseinheit, wobei ein Gel und eine wasserlösliche Hüllsubstanz miteinander zu einer Reinigungsmitteldosiereinheit nach einem der Punkte 1 bis 86 verbunden werden.

10
88. Verfahren nach Punkt 87, umfassend die Schritte:

- i) Bereitstellen eines Hüllmaterials;
- ii) Bereitstellen eines Gelkörpers;
- iii) Aufbringen eines Hüllmaterials auf die Oberfläche des Gelkörpers.

15
89. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelportionseinheit nach Punkt 88, wobei die Hüllsubstanz in Schritt i) durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemisches mit einem Pressdruck von 5 bis 30 KN erhalten wird.

20
90. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 88 bis 89, wobei der Gelkörper in Schritt ii) durch Erstarrung einer fließfähigen Zusammensetzung erhalten wird.

91. Verfahren nach einem der Punkte 88 bis 90, wobei in Schritt ii) eine fließfähige Zusammensetzung auf ein Hüllmaterial aufgetragen wird und der Gelkörper durch nachfolgende Erstarrung der fließfähigen Zusammensetzung gebildet und haftend mit dem wasserlöslichen Hüllmaterial verbunden wird.

25
92. Verfahren nach einem der Punkte 87 bis 91, wobei der Gelkörper nach dem Aufbringen eines wasserlöslichen Hüllmaterials in Reinigungsmittelportionseinheiten zerteilt wird.

30
93. Verfahren zur Geschirreinigung, bei welchem eine Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Punkte 1 bis 86 in die Dosierkammer oder den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eingebracht wird.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittelportionseinheit, umfassend

35
a) einen formstabilen Gelkörper
b) eine Hüllsubstanz in Form eines Formkörpers, welche die Oberfläche des formstabilen Gelkörper anteilsweise bedeckt, wobei

40
i) der Gelkörper von 20 bis 45 Vol.-% der Reinigungsmitteldosiereinheit einnimmt, und
ii) der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht

- maximal 30 Gew.-% Tensid enthält,
- 50 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel enthält,
- 45 - einen Gelbildner in Gewichtsanteilen unterhalb 5 Gew.-% enthält

iii) die Hüllsubstanz, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

50
- mindestens 80 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.

2. Reinigungsmittelportionseinheit nach Anspruch 1, wobei die Portionseinheit ein Gewicht von 10 g bis 35 g, vorzugsweise von 13 g bis 30 g, insbesondere von 15 g bis 25 g aufweist.

3. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt kein anionisches Tensid enthält.

4. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein

EP 4 345 155 A1

Gesamtgewicht, 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 20 Gew.-%, ein oder mehrere nichtionische Tenside enthält.

- 5
5. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 55 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 70 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
- 10
5. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 14 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 3 und 13 Gew.-% Wasser enthält.
- 15
6. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% Gelbildner enthält.
- 20
7. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 8 Gew.-% eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers, vorzugsweise eines wasch- oder reinigungsaktiven Polymers aus der Gruppe der Polycarboxylate (Builderpolymere; 0-15 Gew.-%), bevorzugt Polymere, welche Acrylat und/oder Methacrylat umfassen, insbesondere Polymere, die zusätzlich Sulfonsäuregruppenhaltige Monomere umfassen, enthält.
- 25
8. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens eine Enzymzubereitung umfasst.
- 30
9. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung enthält.
- 35
10. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Hüllsubstanz bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 82 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff enthält.
- 40
11. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Gerüststoffe, insbesondere mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate und Carbonate, vorzugsweise aus der Gruppe der Carbonate umfasst.
- 45
12. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Reinigungsmittelportionseinheit Citrat in Gewichtsanteilen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% umfasst, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelportionseinheit.
- 50
13. Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gelkörper eine Unterseite und eine Oberseite aufweist und die wasserlösliche Hüllsubstanz sowohl die Unterseite als auch die Oberseite des Gelkörpers vollflächig bedeckt.
- 55
14. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelportionseinheit, wobei ein Gel und eine wasserlösliche Hüllsubstanz miteinander zu einer Reinigungsmitteldosiereinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 13 verbunden werden.
15. Verfahren zur Geschirreinigung, bei welchem eine Reinigungsmittelportionseinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in die Dosierkammer oder den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eingebracht wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 19 7293

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	DE 10 2017 201097 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 26. Juli 2018 (2018-07-26) * [0010], [0030], [0036], [0041], [0057], [0097], [0113], [0130], [0131], [0144], [0145], [0154], [0174] bis [0176], [0178] bis [0188], Tabelle 1, Figuren 1 bis 4 *	1-16	INV. C11D3/43 C11D17/00
Y	US 2018/127692 A1 (COOPE-EPSTEIN JANET [US] ET AL) 10. Mai 2018 (2018-05-10) * Absatz [0147], Beispiele, Anspruch 1 *	1-16	
Y	DE 10 2017 223456 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 27. Juni 2019 (2019-06-27) * Anspruch 1, Absätze [0206], [0207] *	1-16	
Y	DE 10 2019 210899 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. Januar 2021 (2021-01-28) * Absätze [0063]-[0094] *	1-16	
Y	WO 2021/013409 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. Januar 2021 (2021-01-28) * Beispiele *	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	WO 99/24548 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; PAINTER JEFFREY DONALD [US] ET AL.) 20. Mai 1999 (1999-05-20) * Beispiele *	1-16	C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlussdatum der Recherche 15. Februar 2024	Prüfer Engelskirchen, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (F04-C03)

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

EP 23 19 7293

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

15-02-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102017201097 A1	26-07-2018	DE 102017201097 A1	26-07-2018
		EP 3574073 A1	04-12-2019
		US 2019345420 A1	14-11-2019
		WO 2018138120 A1	02-08-2018

US 2018127692 A1	10-05-2018	US 2018127692 A1	10-05-2018
		WO 2018089564 A1	17-05-2018

DE 102017223456 A1	27-06-2019	KEINE	

DE 102019210899 A1	28-01-2021	DE 102019210899 A1	28-01-2021
		EP 4004170 A1	01-06-2022
		WO 2021013394 A1	28-01-2021

WO 2021013409 A1	28-01-2021	DE 102019210893 A1	28-01-2021
		EP 4004171 A1	01-06-2022
		WO 2021013409 A1	28-01-2021

WO 9924548 A1	20-05-1999	AT E244296 T1	15-07-2003
		BR 9814022 A	26-09-2000
		CA 2309251 A1	20-05-1999
		DE 69816112 T2	22-04-2004
		EP 1032642 A1	06-09-2000
		ES 2198768 T3	01-02-2004
		JP 2001522933 A	20-11-2001
		MX PA00004495 A	24-04-2002
		US 6486117 B1	26-11-2002
WO 9924548 A1	20-05-1999		

EPO FORM P0461

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

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 Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 **[0049]**