



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 44 803 A1** 2004.04.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 44 803.5**

(22) Anmeldetag: **26.09.2002**

(43) Offenlegungstag: **15.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 17/04**
C11D 17/00, B29C 49/04

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Hoffmann, Sandra, Dr., 40210 Düsseldorf, DE;
Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

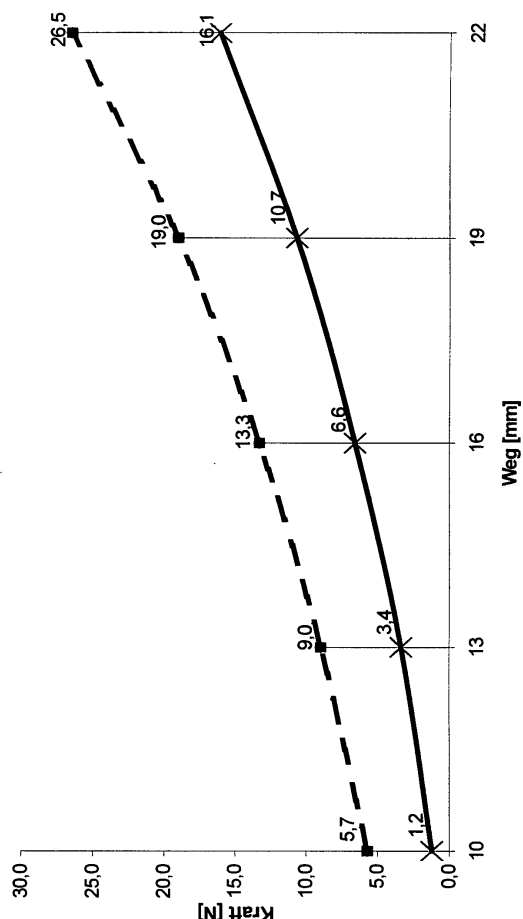
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Geschrumpfte Waschmittelformkörper**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung ganz oder teilweise wasserlöslicher, befüllter Hohlkörper, enthaltend ein Mittel, umfassend die Schritte:

- Ausbilden eines Hohlkörpers aus einem Material, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten
- Füllen des Hohlkörpers mit einem Mittel, vorzugsweise einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel,
- flüssigkeitsdichtes Verschließen des Hohlkörpers und
- Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher, befüllter Hohlkörper, die einen Schrumpfschritt des Hüllmaterials durchlaufen, enthaltend ein Mittel, insbesondere ein Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, sowie dessen Verwendung. Weiter betrifft die Erfindung Wasch-, Reinigungs- und Pflegeverfahren, in denen die Waschmittel-, Reinigungsmittel- und Pflegemittelzubereitungen in wasserlöslichen Hohlkörpern dosiert werden.

[0002] Der Einsatz wasserlöslicher Verpackungen in den unterschiedlichsten industriellen Anwendungsgebieten zählt bereits zum Stand der Technik. In der Regel umhüllen die wasserlöslichen Verpackungsmaterialien Chemikalien oder Konsumgüter, die durch die Verpackung vor der Umwelt geschützt werden sollen, aber gleichzeitig auch den Konsumenten oder Verbraucher vor dem direkten Kontakt mit dem Verpackungsgut bewahren sollen. In der Agrochemie ist der Einsatz von Pestiziden in wasserlöslichen Beuteln, die nach einem Thermoform-Verfahren hergestellt wurden, aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 608 910 A bekannt. Die wasserlösliche Verpackung bewahrt den Anwender vor dem Kontakt mit den toxischen Chemikalien und vereinfacht zudem die Dosierbarkeit der Pestizide, indem einfach ein Pestizid-Beutel zu einer vorgegebenen Wassermenge gegeben wird, in der sich der Beutel samt Inhalt aufzulösen vermag. Auch in der pharmazeutischen Industrie ist der Einsatz wasserlöslicher Verpackungsformen bekannt, so werden beispielsweise pharmazeutische Präparate enthaltende Kapseln aus wasserlöslicher Hartgelatine den Verbrauchern beziehungsweise Patienten verabreicht.

[0003] In jüngster Zeit hat sich der Einsatz wasserlöslicher Verpackungen ebenfalls auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel im Markt etabliert. Dem Verbraucher werden hier insbesondere Einzeldosis-Mengen von Wasch- und Reinigungsmitteln, die in Folienbeuteln verpackt vorliegen, angeboten. Dem Verbraucher wird dadurch eine bequeme und einfache Dosierung der Wasch- und Reinigungsmittel ermöglicht, da die Produkte bereits in vorportionierter Form vorliegen. Die Vorteile solcher Einzelportionen liegen insbesondere darin begründet, daß dem Verbraucher ein Aufreißen der Verpackung erspart bleibt, wodurch ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Wasch- und Reinigungsgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Wasch- oder Geschirrspülmaschine, speziell in deren Einspülkammer oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwasch- bzw. -spülbecken, möglich wird. Der die Wasch-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittelportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur auf. In Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackte Wasch- und Reinigungsmittel sind im Stand der Technik in großer Zahl beschrieben. So offenbart die deutsche Patentanmeldung DE 19831703 eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, insbesondere in einem Beutel aus (gegebenenfalls acetatisiertem) Polyvinylalkohol, worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- oder Reinigungsmittelzubereitung Teilchengrößen größer 800 µm aufweisen. Derartige Folienbeutel sind zwar sehr verbraucherfreundlich und erleichtern das Dosieren, sind jedoch nicht in allen Fällen die geeignete Form zum Dosieren von Waschmittel, Reinigungsmittel und Pflegemittelzubereitungen. Den in Beuteln verpackten Konsumgütern haftet insbesondere der Nachteil an, daß die Folienbeutel gegenüber mechanischen Einflüssen sehr empfindlich sind. Bei dem Transport oder der Handhabung kann es dadurch zu unerwünschtem Produktaustritt kommen, wenn die Folie durch Unachtsamkeit verletzt wird. Bloßes Anfassen mit spitzen oder rissigen Fingernägeln kann bereits zu einer Beschädigung und damit zu einer gerade im Bereich der Haushaltsmittel unerwünschten Verbraucherfrustration führen. Weiterhin hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, einen hohen Befüllgrad der Folienbeutel zu erzielen. Desto höher der Füllgrad der wasserlöslichen Portionen, desto höher ist auch das Risiko einer Kontaminierung der Siegelnähte, die wiederum zu undichten Siegelnähten und damit zu Produktaustritt, insbesondere bei flüssigen Formulierungen, führen kann. Bedingt durch den geringen Füllgrad sowie durch gegebenenfalls folienbedingte Instabilität, weisen die Folienbeutel keine elastische Formstabilität auf. Bei Einwirkung einer Verformungskraft nehmen die Beutel aus verformbaren Folien im ungefüllten und gefüllten Zustand ihre ursprüngliche Form, das heißt vor Krafteinwirkung, nicht mehr selbständig an. Die mechanischen Eigenschaften solcher „schlaffen“ Beutel sind vielfach nicht reproduzierbar und daher im gewerblichen Maßstab äußerst schwierig stapelbar beziehungsweise weiterverpackbar. Hinzu kommt, daß pralle und flexibel elastische wasserlösliche Portionen eine wesentlich höhere Verbraucherakzeptanz erfahren, da ein verstärkter Eindruck eines auch zu der Wäsche weichen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers entsteht. Neben den vorteilhaften ästhetischen Aspekten, der insbesondere im Konsumgüterbereich für den Verbraucher eine bedeutende Rolle spielt, kommt hinzu, dass durch die Reproduzierbarkeit ein wiedererkennbares Produktdesign geschaffen wird. Prall gefüllte Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittelformkörper weisen zudem bessere mechanische Belast- und Verformbarkeitswerte auf.

[0004] Verfahren zur Herstellung von Folienbeuteln, insbesondere nach dem Thermoform-Verfahren, werden im Stand der Technik bereits breit vorbeschrieben. Die Druckschriften WO 00/55068, WO 00/55046, WO 00/55045, WO 00/55044, WO 00/55415 und WO 02/16207 beschreiben Thermoform-Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Portionsbeutel, die einen Tiefziehschritt durchlaufen. Hierzu wird eine thermoformbare

wasserlösliche Folie zunächst in eine Kavität hineingezogen, die ausgebildete Form anschließend befällt und in einem weiteren Schritt mit einer zweiten Folie abgedeckt und versiegelt.

[0005] Maßnahmen zur Erhöhung der Reißfestigkeit der Folien werden ebenfalls bereits im Stand der Technik beschrieben. So offenbart die internationale Anmeldung WO 00/55069 den Einsatz einer erhöhten Luftfeuchtigkeit innerhalb einer zweiten Umverpackung, in der sich die wasserlöslichen Folienbeutel befinden. Um die erhöhte Luftfeuchtigkeit aufrecht zu erhalten, müssen die Umverpackungen mit einer Feuchtigkeitsbarriere ausgestattet sein. Der in der Druckschrift offenbarte Einsatz einer erhöhten Luftfeuchtigkeit dient dazu, das Folienmaterial geschmeidiger zu machen, um damit die Anfälligkeit für Risse zu vermindern und zusätzlich die Dichtigkeit der Siegelnähte zu verstärken.

[0006] Die internationale Patentanmeldung WO 02/16206 offenbart ebenfalls den Einsatz eines Thermoform-Verfahrens zur Herstellung wasserlöslicher Portionen. Um ästhetisch ansprechende, prall gefüllte Folienbeutel zu erhalten, weisen die in den Beuteln enthaltenen Formulierungen ein Gasentwicklungssystem auf, das die Beutel von innen heraus aufpumpt. Typische Gasentwicklungssysteme stellen dabei Citrat/Carbonat-Systeme dar. Die Nachteile solcher eingeschlossener Gasentwicklungssysteme liegen darin, daß die Formulierungen bereits, bevor sie in die wasserlöslichen Behältnisse abgefüllt werden, Gas abgeben und somit die wasserlöslichen Behälter in einer nicht reproduzierbaren beziehungsweise ungleichmäßigen Art und Weise aufgepumpt werden. Des weiteren führt eine unkontrollierte Gasfreisetzung im Extremfall zu einem Aufplatzen der Portionen beziehungsweise zu einem Aufreißen der Siegelnähte.

[0007] Die internationale Patentanmeldung WO 02/16205 A1 beschreibt ebenfalls den Versuch, prall gefüllte Folienformkörper bereitzustellen, die nach einem Thermoform-Verfahren hergestellt wurden. Hierzu werden in dem Thermoform-Verfahren speziell vorgetrocknete Polyvinylalkohol-Folien mit einem Wassergehalt unterhalb von 5 Gew. % eingesetzt. Durch Einfüllen wäßriger Formulierungen in die aus getrocknetem Folienmaterial hergestellten Beutel können ästhetisch ansprechende Formkörper erhalten werden. Nachteilig ist hier jedoch, daß der Herstellprozeß an wäßrige, flüssige Formulierungen gebunden ist und ein aufwendiges Trocknen des Folienmaterials erfolgen muß. Zudem ist nicht genau reproduzierbar, in welchem Maß die Folie vor ihrer Verarbeitung bereits durch die Luftfeuchtigkeit der Umgebung aufgeweicht wurde und damit den geforderten Wassergehalt von unterhalb 5 Gew. % bereits überschreitet. Ebenfalls nicht reproduzierbar ist die Zusammensetzung der von der trockenen Folie umhüllten Formulierung, die zuweilen sehr empfindlich auf einen Wasserverlust, beispielsweise durch Ausfällung wasserlöslicher Bestandteile, reagieren kann, so daß nicht nur das ästhetische Erscheinungsbild transparenter Formkörper erheblich beeinträchtigt werden kann, sondern ebenfalls die an das Mittel gestellten Leistungsanforderungen.

[0008] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein technisch einfaches und reproduzierbares Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher befüllter Hohlkörper, insbesondere eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel enthaltende Portion, zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile im Stand der Technik überwindet. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung elastisch verformbarer, wasserlöslicher Hohlkörper zur Verfügung zu stellen, die neben einer hervorragenden Auflösungsgeschwindigkeit und Textilschonung gute Eigenschaften bezüglich der Verpackbarkeit in Umverpackungen aufweist.

[0009] Überraschend wurde nun gefunden, daß man mittels eines Schrumpfschrittes wasserlösliche flexible, vorzugsweise elastische Hohlkörper herstellen kann, die Mittel, insbesondere Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel, enthalten.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung ganz oder teilweise wasserlöslicher, befüllter Hohlkörper, enthaltend ein Mittel, umfassend die Schritte:

- a) Ausbilden eines Hohlkörpers aus einem Material, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten
- b) Füllen des Hohlkörpers mit einem Mittel, vorzugsweise einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel,
- c) flüssigkeitsdichtes Verschließen des Hohlkörpers und
- d) Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, dass man

[0012] – wenigstens eine Waschmittel-Portion des Wasch- und/oder Reinigungsmittel enthaltenden erfindungsgemäßen Hohlkörpers in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer und/oder Waschtrommel, eingibt;

- man die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die waschaktive(n) Zubereitungen) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte abgibt, so dass diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt kommt.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsverfahren, das die Schritte umfaßt, dass man

- wenigstens eine Reinigungsmittel-Portion des Wasch- und/oder Reinigungsmittel enthaltenden erfin-

dungsgemäßen Hohlkörpers in die Reinigungsflotte eingibt;

- man die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die reinigungsaktive(n) Zubereitungen) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte abgibt, so dass diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt kommt.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, dass

- man wenigstens eine in dem erfindungsgemäßen Hohlkörper und/oder Kompartimenten enthaltende Spülmittel-Portion in die Geschirrspülmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer und/oder in deren Spülraum eingibt;
- man die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die spülaktive(n) Zubereitungen) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte abgibt, so dass diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt kommt.

[0015] Ein für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlicher Schritt ist das Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials, das mindestens einen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten aufweist.

[0016] Die Schrumpfungseigenschaften von polymeren Flächengebilden sind hauptsächlich bedingt durch Deformation und Molekülorientierung, die bei der Herstellung und Verarbeitung des polymeren Flächengebildes dem molekularen Gefüge des Materials aufgeprägt und beim Abkühlen eingefroren werden. Die Molekülketten sind dann in einem Nichtgleichgewichtszustand verringerter Entropie eingefroren, der dem eines gedehnten Gummis gleicht. Bei einer Erwärmung der Flächengebilde über die Glasatemperatur, beziehungsweise bei teilkristallinen Stoffen über die Kristallit-Schmelztemperatur, wird die Blockierung dieser "Gummi-Elastizität" aufgehoben, und die Moleküle streben in den orientierungsfreien Gleichgewichtszustand zurück. Das hat eine Schrumpfung in Richtung der Orientierung zur Folge, wenn das Flächengebilde sich frei verformen kann, beziehungsweise eine Schrumpfkraft, wenn die Verformung behindert ist, in der Praxis zum Beispiel beim Anlegen einer Folie am umhüllten Gut. Die Schrumpfung nimmt mit steigender Temperatur solange zu, bis alle Blockierungen gelöst sind und die Probe im isotropen Zustand ist. Die Schrumpfkraft hingegen hat in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, weil mit steigender Temperatur der Kraft-Verformungs-Modul kleiner wird und das Material zunehmend in einen viskosen Zustand übergeht, wobei die Schrumpfkraft durch Spannungsrelaxation abgebaut werden. Beim Abkühlen des erwärmten Flächengebildes steigt die in der Wärme vorhandene Schrumpfkraft meist an. Die nach Abkühlung auf Raumtemperatur sich einstellende Schrumpfkraft wird beeinflusst durch die Größe der E-Modul-Änderung und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und – bei teilkristallinen Kunststoffen – durch Kristallisationsvorgänge beim Abkühlen. Sie ist deshalb bei den verschiedenen Flächengebilden unterschiedlich abhängig von der erreichten Schrumpfkraft in der Wärme. Die verschiedenen Flächengebilde unterscheiden sich in der Größe der Schrumpfkraft und im Temperaturbereich, in dem Schrumpfkraft auftritt. Überraschend wurde zudem gefunden, daß für wasserlösliche polymere Thermoplasten die Deformation und Molekülorientierung, die einem polymeren Flächengebilde, beispielsweise durch Recken oder Strecken bei der Herstellung und/oder Verarbeitung des polymeren Flächengebildes, dem molekularen Gefüge des Materials aufgeprägt wird, durch Konditionieren in einer Lösungsmittel-, vorzugsweise polare Lösungsmittel-haltigen Atmosphäre, besonders bevorzugt durch Konditionierung in einer Atmosphäre mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit – zumindest teilweise – aufgehoben werden kann, was einen Schrumpfvorgang des polymeren Flächengebildes zur Folge hat.

[0017] Ohne an die Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, daß das zugeführte Lösungsmittel, vorteilhafterweise die zugeführte Feuchtigkeit, ein Anlösen des Polymermaterials verursacht, das den Polymersträngen die nötige Flexibilität zu einer Reorientierung in einen spannungsfreieren Zustand ermöglicht. Die Folge ist ein Zusammenziehen des polymeren Flächengebildes und damit ein Schrumpf. Die vorliegende Erfindung nutzt insbesondere diesen überraschend gefundenen Schrumpfeffekt aus zur Herstellung flexibler, elastisch verformbarer wasserlöslicher Portionen.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher das Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials in einer Atmosphäre mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit ausgelöst.

[0019] Die befüllten und flüssigkeitsdicht verschlossenen Hohlkörper können dazu einen klimatisierten Raum beziehungsweise eine Klimakammer durchlaufen, die die für den jeweiligen wasserlöslichen Thermoplasten idealen Bedingungen für den Schrumpfvorgang aufweisen.

[0020] Idealerweise wird das Schrumpfen durch Konditionieren des gefüllten und verschlossenen Hohlkörpers in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 50%, vorzugsweise oberhalb von 65%, besonders bevorzugt oberhalb von 80 %, weiter bevorzugt oberhalb 85%, äußerst bevorzugt oberhalb von 90% ausgelöst.

[0021] Besonders wirkungsvoll erfolgt der Schrumpfvorgang durch Konditionieren bei einer Temperatur oberhalb von 25 °C, vorzugsweise oberhalb von 30 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 35 °C, äußerst bevorzugt zwischen 40 und 60 °C.

[0022] Je nach Beschaffenheit und Material des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten sowie der gewünschten Schrumpfstärke wird der Schrumpfvorgang durch Konditionierung, beispielsweise in einer Klimakammer, innerhalb einer typischen Verweilzeit, in der die gefüllten und flüssigkeitsdicht verschlossenen Hohlkörper den schrumpfauslösenden konditionierenden Bedingungen ausgesetzt sind, von höchstens 24 Stunden, vorzugsweise höchstens 2 Stunden, besonders bevorzugt von höchstens 30 Minuten, äußerst bevorzugt zwischen 10 Sekunden und 15 Minuten durchgeführt.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Schrumpfvorgang durch iteratives Konditionieren unter gegebenenfalls wechselnden Bedingungen ausgelöst.

[0024] Es hat sich als effektiv und vorteilhaft, insbesondere beim Schrumpfen von (teilhydrolysiertem) Polyvinylacetat als Hohlkörpermaterial, erwiesen, die den Schrumpfen auslösenden Bedingungen in zeitlichen Intervallen auf die befüllten, flüssigkeitsdicht verschlossenen Portionen einwirken zu lassen. Es können dabei unterschiedliche Wechselklimata mit unterschiedlichen relativen Luftfeuchten und unterschiedlichen Temperaturen in gegebenenfalls variierenden Zeitintervallen durchlaufen werden. Prozesstechnisch lassen sich solche Bedingungen dadurch realisieren, daß die flüssigkeitsdicht verschlossenen und befüllten Portionen auf Transportmedien, beispielsweise Transportbändern, unterschiedliche Klimastationen, die jeweils unterschiedliche Klimata aufweisen, für eine bestimmte Zeit durchlaufen.

[0025] Bekannt sind solche Klimastationen mit integrierten Transportbändern und der Möglichkeit des Durchlaufs der Produkte durch diverse Klimata beispielhaft auch aus der Süßwaren-, insbesondere der Schokoladenindustrie. So seien hier lediglich beispielhaft die Pater-noster-Ausführungen von Klimaschränken der Fa. Winkler & Dünnebier erwähnt.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Schrumpfen durch iteratives Konditionieren von befüllten Hohlkörpern, die n-mal, mit $n \geq 2$, vorzugsweise 2 bis 500, besonders bevorzugt 2 bis 20, abwechselnd für ein bestimmtes Zeitintervall, vorzugsweise kürzer als 1 Stunde, weiter bevorzugt kürzer als 10 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Sekunden und 5 Minuten, unter schrumpfauslösenden Bedingungen, wie vorstehend beschrieben, behandelt und anschließend für ein äquidistantes oder auch davon abweichendes Zeitintervall unter nicht schrumpfauslösenden Bedingungen oder veränderten schrumpfauslösenden Bedingungen behandelt werden, ausgelöst.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform schließt sich an die den Schrumpfen des wasserlöslichen polymeren Hohlkörpermaterials auslösende(n) Konditionierungsschritt(e) in einer Atmosphäre mit erhöhter relativer Luftfeuchte mindestens ein Trocknungsschritt, vorzugsweise durch einen gegebenenfalls erwärmten Luftstrom und/oder durch einen Trockenofen und/oder durch Anwendung von Mikrowellenbestrahlung an.

[0028] Ein nach dem/den Konditionierungsschritt(en) erfolgender Trocknungsschritt wirkt sich vorteilhaft aus für die Handhabbarkeit der Portionen, da diese ihre Feuchtigkeit an der Oberfläche des Hohlkörpermaterials verlieren und somit ebenfalls den für den Verbraucher im allgemeinen als unangenehm empfundenen „glitschigen“ haptischen Eindruck verlieren. Weiterhin erhöht sich die Haftreibung an der Oberfläche der Portionen, so daß die weitere Verarbeitung, beispielsweise das Einpacken der Portionen durch Packmaschinen oder Personen in Umverpackungen erheblich erleichtert wird. Der nachgeschaltete Trocknungsschritt trägt aber nicht nur zu einer verbesserten Handhabbarkeit und Verarbeitbarkeit der Portionen bei, sondern wirkt sich zudem positiv auf den gewünschten Schrumpfeffekt auf.

[0029] Im Stand der Technik befinden sich bereits zahlreiche, dem Fachmann geläufige Trocknungsvorrichtungen, wie beispielsweise Heiß- oder Kaltluftgebläse, Trockenöfen, Infrarotlichtstationen oder Mikrowellenstrahlung abgebende Vorrichtungen, die zur Trocknung herangezogen werden können.

[0030] Das Ausbilden eines Hohlkörpers aus einem Material, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen Thermoplasten, kann nach den im Stand der Technik bekannten, dem Fachmann geläufigen, Verfahren ausgeführt werden. Entscheidend ist jedoch, daß das Mittel umhüllende Hohlkörpermaterial schrumpfbare ist. So können für das Ausbilden des Hohlkörpers wasserlöslichen Thermoplast enthaltende Flächengebilde, beispielsweise Folien, verwendet werden, die im Verlauf ihres Herstellprozesses eine Deformation erfahren haben, die das Polymermaterial in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzt hat. Beispiele für solche schrumpfbaren polymeren Flächengebilde sind Blasfolien. Aus ihnen lassen sich nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Schlauchbeuteln, beispielsweise durch flüssigkeitsdichtes Versiegeln eines Schlauchs an einem Ende, Befüllen des einseitig verschlossenen Schlauchs mit einem Mittel und flüssigkeitsdichtes Versiegeln des befüllten Schlauchstücks am anderen Ende, wobei der Schlauch extrudiert und vorzugsweise gereckt wurde oder durch eine schrumpfbare Folie durch vertikales Versiegeln bereitgestellt wurde, verschlossene, befüllte Hohlkörper herstellen. Weitere geeignete Herstellverfahren zur Ausbildung von Hohlkörpern, die ein Mittel aufnehmen können, sind beispielsweise Tiefziehverfahren, bei denen schrumpfbare Folien in eine Kavität gezogen oder gepreßt werden, Verfahren zur Herstellung von Beuteln mit drei außenliegenden Siegelnähten oder auch Beutel, die vier Siegelnähte aufweisen, wie beispielsweise in der WO

99/16681 A1 beschrieben.

[0031] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind jedoch solche Verfahren bevorzugt, bei denen die Ausbildung des Hohlkörpers durch Wärmeanwendung erfolgt.

[0032] Die Bandbreite der Temperatur-Anwendungen auf Thermoplasten ist jedoch erfahrungsgemäß begrenzt im unteren Bereich durch die Versprödung des Materials und im oberen Bereich durch die thermische Zersetzung.

[0033] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt das Ausbilden des Hohlkörpers vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen beginnender Erweichung und thermischer Zersetzung, vorzugsweise im Schmelzbereich, des polymeren Thermoplasten.

[0034] Der Bereich, in dem ein Polymermaterial thermoformbar ist, und die Temperaturregion, in der ein Schrumpf des Materials auftritt, liegen zwischen der Temperatur, bei der das Material erweicht (Weichheitstemperatur) und der Schmelztemperatur. Während der Herstellung schrumpfbarer polymerer Flächengebilde, wie beispielsweise von Folienfilmen, wird dem Flächengebilde eine Vorspannung (uniaxial oder biaxial) in seiner thermoelastischen Region, aufgeprägt. Diese Spannungen in den polymeren Flächengebilden werden in dem System eingefroren und können nachfolgend durch Anheben der Temperatur oder vorzugsweise, wie vorstehend beschrieben, durch Konditionieren in einer Atmosphäre mit erhöhter Luftfeuchtigkeit wieder relaxiert werden. Die Schrumpfkkräfte und der Grad des Schrumpfes sind abhängig vom Polymertyp, der Dicke des polymeren Flächengebildes, der Größe der Vorspannung und den schrumpfauslösenden Bedingungen.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform läßt sich der, vorzugsweise blasgeformte, Hohlkörper mit und ohne Kompartimente „umkrepeln“, d.h. er ist in der Weise durchstülplibar, dass die ursprüngliche Innenseite zur Außenseite wird und vice versa. Diese Flexibilität führt zu der im Vergleich zu starren Formkörpern besonders erhöhten Resistenz gegen Leckagen bei Druckbeanspruchung, zur Vermeidung von Spannungsrissen oder von Bruch.

[0036] Die erfindungsgemäß hergestellten Hohlkörper lösen sich in Wasser vollständig oder im wesentlichen auf, wobei auf diese Weise die in dem geschlossenen Hohlkörper und/oder in den Kompartimenten enthaltenen Mittel an die Umgebung abgegeben werden. Beispielsweise können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Mittel enthaltenden Hohlkörper in einem wässrigen maschinellen Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgang eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hohlkörper in handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen. Ein Einsatz der erfindungsgemäßen Hohlkörper in Handwaschbecken oder in einer Schüssel ist ebenfalls möglich. Wichtig zur Freisetzung des in dem Hohlkörper/Kompartimenten enthaltenen Mittel ist ein diese von außen umgebendes wässriges Milieu.

[0037] Vorzugsweise flexible Hohlkörper im Sinne dieser Erfindung umfassen insbesondere auch elastische Hohlkörper.

[0038] Unter dem Begriff „elastischer Hohlkörper“ wird insbesondere verstanden, dass die die Mittel, insbesondere Waschmittel, Reinigungsmittel und/oder Pflegemittel enthaltenden Hohlkörper eine Eigen-Formstabilität aufweisen, die sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine gegen Bruch und/oder Druck stabile, nicht zusammenfallende Struktur zu haben, wobei der unbefüllte und/oder mit mindestens einem Mittel gefüllte, vorzugsweise Glycerin, bevorzugt blasgeformte Hohlkörper bei einer Dehnung entlang seiner längsten Achse eine Streckspannung von zwischen $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ und $\leq 15 \text{ N/mm}^2$ aufweist, und/oder bei einem Stauchweg von 22 mm senkrecht, mittig, in Richtung seiner kürzesten Achse eine Verformungsarbeit von zwischen $\geq 0,05 \text{ Nm}$ und $\leq 5 \text{ Nm}$ auftritt, und/oder bei einer Kraft $F_1 > 0,1$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s , verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung der ursprünglichen Form zurückkehrt, oder nach Wegfall der Krafteinwirkung die ursprüngliche Form vollständig oder nahezu vollständig annimmt, und/oder nach Wegfall einer Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit v von zwischen $> 0,01 \text{ mm/min}$ und $\leq 650 \text{ mm/min}$ aufweist, und/oder das Elastizitätsmodul der Hohlkörperwand des vorzugsweise mittels Blasformung hergestellten flexiblen ungefüllten oder mit Mittel, vorzugsweise Glycerin, zu $\geq 80 \text{ Vol.-%}$, gefüllten Hohlkörpers $\leq 1 \text{ GNm}^2$, vorzugsweise $\leq 0,1 \text{ GNm}^2$, bevorzugt $\leq 0,01 \text{ GNm}^2$ beträgt, und/oder bei einem mit Mittel, vorzugsweise Glycerin, zu $\geq 80 \text{ Vol.-%}$ gefüllten vorzugsweise blasgeformten Hohlkörper ein Stauchwiderstand $F_{\max}$ von zwischen 20 N und $\leq 2000 \text{ N}$, auftritt.

[0039] Dabei ist es erfindungsgemäß ohne Einfluß, ob diese Strukturstabilität aus den sich aufgrund verschiedener nachfolgend genannter Parameter ergebenden Eigenschaften des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers allein und/oder aus dem Vorhandensein von Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder aus der Befüllung mit waschaktiven, reinigungsaktiven und/oder pflegeaktiven Zubereitungen resultiert. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weisen bereits die flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper selbst eine ausreichende Eigen-Formstabilität auf, da sich dies vorteilhaft auf die Gängigkeit in Maschinen bei der Fertigung der Hohlkörper und der Befüllung während der Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen auswirkt.

[0040] Vorzugsweise lassen sich die unbefüllten Hohlkörper mit und ohne Kompartimente der erfindungsgemäßen portionierten Mittel durch Krafteinwirkung zumindest teilweise reversibel verformen und weisen nach

Wegfall der Krafteinwirkung eine bestimmte Rückstellgeschwindigkeit auf. Hohe Rückstellgeschwindigkeiten (beispielsweise $> 2000 \text{ mm/min}$) werden dabei von starren Körpern erreicht, die in die Ausgangsform „zurückspringen“, sofern sie nicht im eingedrückten Zustand verbleiben. Dieses Verhalten des „Zurückspringens“ ist unerwünscht, da auf diese Weise Spannungsrisse in dem Hohlkörper mit und ohne Kompartimente entstehen können, die Produktaustritt ermöglichen. Es ist also einerseits erforderlich, eine geringe Rückstellgeschwindigkeit der Hohlkörper mit und ohne Kompartimente sicherzustellen, andererseits sollen die Hohlkörper mit und ohne Kompartimente sich verformen lassen, ohne dabei zu brechen oder Risse zu bekommen.

[0041] Wie vorstehend erwähnt, sollen sich die erfindungsgemäßen Umhüllungen vorzugsweise mindestens teilweise reversibel verformen lassen (bei irreversibler Verformung wäre keine Rückstellgeschwindigkeit messbar). In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verformung vollständig reversibel, d.h. es sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die unbefüllte Umhüllung nach Wegfall der Krafteinwirkung in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.

[0042] Die Kraft F_1 ist von der Eindringtiefe abhängig, da die Hohlkörper mit und ohne Kompartimente dem eindringenden Körper zunehmenden Widerstand entgegensetzt. Zunächst kommt es für die vorliegende Erfindung nur darauf an, dass sich bei einer Kraft von 500 N oder weniger die Hohlkörper mit und ohne Kompartimente überhaupt verformen lassen. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Angaben auf Kräfte bei Eindringtiefen eines Rundstabes mit 8 mm Durchmesser, insbesondere bei einer Eindringtiefe größergleich 1 mm, weiter bei 10 mm Eindringtiefe, vorzugsweise bei 15 mm Eindringtiefe, bevorzugt bei 20 mm Eindringtiefe und weiter bevorzugt bei 22 mm Eindringtiefe.

[0043] Wenn die Wegstrecke s , definiert ist, lässt sich nicht nur die Kraft, sondern auch die Verformungsarbeit exakt bestimmen. Bei einer Krafteinwirkung durch einen Rundstab mit 8 mm Durchmesser und einer Eindringtiefe von $s_1 = 22 \text{ mm}$ liegt die Verformungsarbeit bei den vorzugsweise mittels Blasformung hergestellten flexiblen, ungefüllten Hohlkörpern deutlich unter den Werten von vergleichbaren starren ungefüllten Körpern, bei denen eine Verformungsarbeit von wenigstens $> 5 \text{ Nm}$ geleistet werden muß.

[0044] Wie vorstehend erwähnt, sollen sich die erfindungsgemäßen Hohlkörper mit und ohne Kompartimente mindestens teilweise reversibel verformen lassen (bei irreversibler Verformung wäre keine Rückstellgeschwindigkeit messbar). In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verformung vollständig reversibel, d.h. es sind erfindungsgemäße portionierte Mittel bevorzugt, bei denen der unbefüllte Hohlkörper mit und ohne Kompartimente nach Wegfall der Krafteinwirkung in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.

[0045] In einer erfindungsgemäß geeigneten Ausführungsform ist der vorzugsweise mittels Blasformung hergestellte flexible, ungefüllte oder zu $\geq 80 \text{ Vol.}\%$ mit Glycerin gefüllte Hohlkörper durch eine Kraft $F_1 \leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, insbesondere durch eine Kraft $F_1 \leq 100 \text{ N}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, vorzugsweise durch eine Kraft $F_1 \leq 60 \text{ N}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, bevorzugt durch eine Kraft $F_1 \leq 40 \text{ N}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$ und weiter bevorzugt durch eine Kraft $F_1 \leq 20 \text{ N}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, senkrecht, mittig, in Richtung der kürzesten Achse des Hohlkörpers, verformbar.

[0046] Die Prüfung der mit Mittel gefüllten Hohlkörper mit und ohne Kompartimente, wenn nicht anders angegeben, wurde bei Temperaturen von 20°C durchgeführt, wobei der Hohlkörper mit und ohne Kompartimente beispielsweise zu $\geq 80 \text{ Vol.}\%$ bevorzugt mit Glycerin als Prüfmedium gefüllt wurde.

[0047] Vorteilhaft ist, wenn der vorzugsweise mittels Blasformung hergestellte flexible, ungefüllte oder zu $\geq 80 \text{ Vol.}\%$ mit Glycerin gefüllte Hohlkörper nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 1000 \text{ mm/min}$, insbesondere $v \leq 500 \text{ mm/min}$, vorzugsweise $v \leq 100 \text{ mm/min}$, bevorzugt $v \leq 50 \text{ mm/min}$, weiter bevorzugt $v \leq 10 \text{ mm/min}$ und insbesondere bevorzugt $v \leq 1 \text{ mm/min}$, aufweist.

[0048] Die zur Verformung des vorzugsweise mittels Blasformung hergestellten flexiblen, ungefüllten Hohlkörpers erforderliche Verformungsarbeit sollte $w \leq 1,0 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, vorzugsweise $w \leq 0,75 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$ und bevorzugt $w \leq 0,50 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, betragen. Zur Feststellung der Verformungsarbeit wirkt die Verformungskraft w senkrecht, mittig, in Richtung zur kürzesten Achse des Hohlkörpers.

[0049] Die zur Verformung des vorzugsweise mittels Blasformung hergestellten flexiblen, zu $\geq 80 \text{ Vol.}\%$ mit Glycerin gefüllten Hohlkörpers erforderliche Verformungsarbeit sollte $w \leq 5,0 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, vorzugsweise $w \leq 2,5 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, bevorzugt $w \leq 1 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, weiter bevorzugt $w \leq 0,75 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$ und insbesondere $w \leq 0,5 \text{ Nm}$ längs eines Weges $s_1 = 22 \text{ mm}$, betragen. Zur Feststellung der Verformungsarbeit wirkt die Verformungskraft w senkrecht, mittig, in Richtung zur kürzesten Achse des Hohlkörpers.

[0050] Eine weitere Größe zur Charakterisierung besonders bevorzugter erfindungsgemäßer portionierter Mittel ist der Stauchwiderstand. Dieser lässt sich in Form eines Kraft-Weg-Diagramms mit handelsüblichen Tablettenprüfgeräten bestimmen. Für die Belange der vorliegenden Erfindung wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick Typ 1425 verwendet.

[0051] Die Bestimmung des Stauchwiderstandes erfolgt gemäß DIN 55526 Teil 1 dadurch, dass Hohlkörper mit und ohne Kompartimente (= Behälter) aufrecht stehend zwischen die Platten einer Druckprüfeinrichtung gestellt und gestaucht wird, wobei die Druckkraft und der Plattenweg solange aufgezeichnet werden, bis der

geforderte Stauchwiderstand und Plattenweg erreicht werden oder durch kritische Verformung bzw. Undichtwerden des Behältnisses ein Versagen eintritt.

[0052] Die Druckpresse wurde auf eine Stauchgeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt. Danach wurde der Prüfvorgang gestartet. Die bei einer Eindringtiefe von 22 mm auf die Portion ausgeübte Kraft (N) wurde auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt. Die Stauchfestigkeit wird in N angegeben. Hier sind erfindungsgemäß portioniertes Mittel enthaltende Hohlkörper mit und ohne Kompartimente bevorzugt, wobei der Stauchwiderstand $F_{\max}$ des portioniertes Mittel enthaltenden Hohlkörpers (= der befüllten Hohlkörper mit und ohne Kompartimente) 20 bis 2000 N, vorzugsweise 50 bis 1000 N, besonders bevorzugt 75 bis 600 N, weiter bevorzugt 100 bis 500 N und insbesondere 150 bis 400 N beträgt. Zu Prüfzwecken wird der vorzugsweise mittels Blasformung hergestellte Hohlkörper mit und ohne Kompartiment zu ≥ 80 Vol.-% mit Mittel, vorzugsweise Glycerin, gefüllt.

[0053] Der Stauchwiderstand des vorzugsweise mittels Blasformung hergestellten flexiblen, ungefüllten oder zu ≥ 80 Vol. % mit Glycerin gefüllten Hohlkörper sollte von zwischen 75 bis 400 N, vorzugsweise von zwischen 100 bis 300 N und insbesondere von zwischen 150 bis 250 N betragen.

[0054] Das Elastizitätsmodul der Hohlkörperwand des mittels Blasformung hergestellten flexiblen ungefüllten oder mit Glycerin zu ≥ 80 Vol. % gefüllten Hohlkörpers sollte ≤ 1 GNm², vorzugsweise $\leq 0,1$ GNm², bevorzugt $\leq 0,01$ GNm² betragen.

[0055] Erfindungsgemäß bevorzugt ist, wenn der flexible, wasserlösliche, Hohlkörper einstöckig oder mehrstöckig ausgebildet ist.

[0056] Das Innenvolumen des vorzugsweise mittels Blasformen erzeugten Hohlkörpers und/oder der Kompartimente kann beispielsweise von zwischen 0,5 ml und 2000 ml, vorzugsweise zwischen 2 ml und 500 ml, bevorzugt von zwischen 5 und 250 ml, weiter bevorzugt von zwischen 10 und 100 ml, noch bevorzugter von zwischen 20 und 75 ml und am bevorzugtesten von zwischen 40 und 50 ml, ausmachen.

[0057] Der vorzugsweise mittels Blasformen erfindungsgemäß hergestellte Hohlkörper und/oder dessen Kompartiment(e) ist besonders bevorzugt durchsichtig und/oder durchscheinend.

[0058] Vorzugsweise hat der erfindungsgemäß hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper durch Schrumpfung eine Volumenverringern von mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, besonders bevorzugt mindestens 1,5 %, weiter bevorzugt mindestens 2 %, insbesondere mindestens 3 %, insbesondere bevorzugt mindestens 5 %, äußerst bevorzugt mindestens 6 % und vorteilhafterweise mindestens 10 % erfahren.

[0059] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat der erfindungsgemäß hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper durch den Schrumpfschritt einen Längenreduktion entlang der längsten Achse von mindestens 0,2 %, beispielsweise mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, besonders bevorzugt mindestens 1,5 %, weiter bevorzugt mindestens 2 %, insbesondere mindestens 3 %, insbesondere bevorzugt mindestens 5 %, äußerst bevorzugt mindestens 6 % und vorteilhafterweise mindestens 10 % erfahren.

[0060] Weitere bevorzugte Ausführungsformen enthalten Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen, wobei die in den Hohlkörpern bzw. Kompartimenten enthaltenen Portionen durch eine – vorzugsweise steuerbare – Wasserlöslichkeit des Hohlkörpermaterials zu einem bestimmten Zeitpunkt des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs oder bei Erreichen eines bestimmten pH-Werts oder einer bestimmten Ionenstärke der Waschflotte oder auch aufgrund anderer steuerbarer Ereignisse oder Bedingungen in die wässrige Flotte eingespeist werden können. Die Qualität des Materials wie auch dessen Quantität/Stärke nehmen auf diese Löslichkeitseigenschaften direkten Einfluß. Besonders bevorzugt sind Materialien für die Hohlkörper, die sich – eine bestimmte, die Stabilität mitbestimmende Wandstärke zugrundegelegt – bei bestimmten Temperaturen, pN-Werten, Ionenstärken, oder nach einer bestimmten Verweilzeit in der wäßrigen Flotte lösen. Dabei kann ein solcher Lösevorgang den Hohlkörper als ganzes erfassen oder nur einen Teil davon, so dass sich Teile des Hohlkörpers bei Einstellung einer bestimmten Parameterkombination lösen, während sich andere Teile noch nicht (sondern erst später) oder auch gar nicht lösen. Letzteres kann durch unterschiedliche Qualität des Materials wie auch durch unterschiedlichen Materialmengen (Dicke der Wand) oder auch unterschiedliche Geometrien der Hohlkörper erreicht werden. Beispielsweise ist es möglich, durch die Hohlkörpergeometrie den Wasserzutritt zu erschweren und damit den Lösevorgang zu verzögern. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, Wände des Hohlkörpers unterschiedlich dick (gleichwohl aus demselben Material) zu gestalten und damit an den dünneren Stellen ein früheres Lösen zu ermöglichen. In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen können die Wände des Hohlkörpers aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit hergestellt werden, beispielsweise aus Polyvinylalkoholen (PVAL) mit unterschiedlichem Rest-Acetatgehalt. Dies führt zur Bildung perforierter Wände, die ein Eindringen von Wasser in den Hohlkörper und/oder ein Austreten der gelösten oder auch der ungelösten Inhaltsstoffe aus dem Hohlkörper erlauben.

[0061] Weiter ist es möglich, dass die Materialien der Wände der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper aus einem waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Wirkstoff bestehen, wofür PVAL als Builder ein Beispiel ist, oder einen solchen enthalten. Im letztgenannten Fall können beispielsweise waschaktive,

reinigungsaktive oder pflegeaktive Wirkstoffe, die nur in kleinen Mengen in den Zubereitungen zugegen sind und deren gleichmäßige Einarbeitung deswegen nicht unproblematisch ist, in das Material der Wand des Hohlkörpers oder in einen Teil des Materials der Wand des Hohlkörpers, beispielsweise einen solchen, der sich in dem Stadium des Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegegangs löst, in dem gerade der Wirkstoff benötigt wird, eingearbeitet und beim Lösen des Materials der Wand zum richtigen Zeitpunkt in die Flotte freigesetzt werden. Ein Beispiel hierfür mögen Duftstoffe sein, die in der letzten Phase des Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegevorgangs erwünscht sind, jedoch auch optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Farbstoffe und andere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen. Das Grundprinzip der Einarbeitung von derartigen (üblicherweise in kleinen Mengen eingearbeiteten) Komponenten in die Materialien, die die Umfassung der Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen bilden, ist der parallel anhängigen Patentanmeldung 199 29 098.9 der Anmelderin mit dem Titel „Wirkstoff-Portionspackung“ zu entnehmen, deren Offenbarung durch die Bezugnahme vollumfänglich in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

[0062] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist es auch möglich, dass die Wände der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper, die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen enthalten, aus verschiedenen Materialien bestehen, also einen heterogenen Aufbau haben. Beispielsweise könnten in einem die Wand der Hohlkörper bildenden Polymermaterial Inseln aus einem in dem Polymer nicht löslichen Fremdmaterial dispergiert sein, beispielsweise aus einem anderen Polymer (mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit) oder gar aus einer völlig anderen Substanz (beispielsweise einer anorganischen oder organischen Substanz). Beispiele hierfür sind wasserlösliche Salze wie beispielsweise Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, usw.; organische Säuren wie beispielsweise Citronensäure, Weinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure usw.; Zucker wie Maltosen, Dextrosen, Sorbit usw.; Zeolithe; Silicate; vernetzte, beispielsweise schwach vernetzte Polymere wie beispielsweise Polyacrylate, Celluloseester, Celluloseether wie Carboxymethylcellulose. Ein derartiger Aufbau kann in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mit dem Vorteil verbunden sein, dass sich die andere Substanz schneller in Wasser löst als das Polymer, was ein Eindringen von Wasser in den Hohlkörper ermöglicht und dadurch zur beschleunigten Freisetzung waschaktiver, pflegeaktiver oder reinigungsaktiver Komponenten der Portion beiträgt. Insgesamt ist auch der gesamte formstabile Hohlkörper bei einer derartigen Konfektionierung schneller aufgelöst als ein Formkörper aus einem reinen Polymermaterial. In ähnlicher Weise ist es möglich, die Wände der Hohlkörper aus Schichten zweier oder mehrerer Polymere auszubilden, die in besonders bevorzugten Ausführungsformen so gewählt werden können, dass sie sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Stabilität, Wärmebeständigkeit, Wasserlöslichkeit, Gasspeneigenschaften usw.) optimal ergänzen.

[0063] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich Blasformverfahren zur Herstellung gefüllter, flüssigkeitsdicht verschlossener Hohlkörper als besonders geeignet herausgestellt. Erfindungsgemäß geeignete Blasformverfahren umfassen Extrusionsblasen, Coextrusionsblasen, Spritz-Streckblasen und Tauchblasen. Neben einer einfachen, schnellen und sicheren Herstellbarkeit weisen die blasgeformten Hohlkörper zusätzlich den Vorteil auf, daß sie herstellungsbedingt bereits großflächig aus einem gereckten, daß heißt schrumpfbaren Hohlkörpermaterial aufgebaut sind, was eine hervorragende Schrumpfbarekeit der befüllten und flüssigkeitsdicht verschlossenen Hohlkörper zuläßt.

[0064] Vorzugsweise erfolgt das Blasformverfahrens dadurch, daß das Ausbilden des Hohlkörpers durch Urformen eines Vorformlings, besonders bevorzugt eines schlauchförmigen Vorformlings, aus einer Blasformmasse, basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplasten, und anschließendes Blasformen des Vorformlings zu einem Hohlkörper erfolgt.

[0065] Bevorzugt sind Verfahren bei denen

- (a) in einem ersten Schritt mittels Extrudieren ein Vorformling hergestellt wird und
- (b) in einem zweiten Schritt in einem Zyklus der Hohlkörper, vorzugsweise mittels eines unter Druck stehenden Gases, vorzugsweise Pressluft, und/oder durch Anlegen eines äußeren Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus geblasen, vorzugsweise zur endgültigen Hohlkörpergeometrie, und mit dem Mittel gefüllt, flüssigkeitsdicht verschlossen, sowie anschließend entformt wird.

[0066] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Ausbildung des Hohlkörpers, indem

[0067] (a) in einem ersten Schritt mittels Extrudieren ein Vorformling hergestellt und in ein Formwerkzeug geführt wird und

[0068] s(b) in einem zweiten Schritt in einem Zyklus der Hohlkörper, vorzugsweise mittels eines unter Druck stehenden Gases, vorzugsweise Pressluft, und/oder durch Anlegen eines äußeren Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus geblasen wird, so daß sich das thermoplastische Material an das Formwerkzeug anlegt, wobei das Formwerkzeug gekühlt wird und/oder optional die Temperatur einer ggf. vorhandene Kopfbacke zum flüssigkeitsdichten Verschließen des Hohlkörpers über einen separaten Temperierkreislauf geregelt wird.

[0069] Ein separater Temperierkreislauf für eine gegebenenfalls vorhandene Kopfbacke hat sich als vorteil-

haft erwiesen, da die Heißversiegelung des Hohlkörpers mittels einer Kopfbacke in der Regel höhere Temperaturen erfordert als im restlichen Teil des Formwerkzeugs. Wird die Versiegelung mittels einer Kopfbacke, die geometrisch mit dem Formwerkzeug verbunden ist, durchgeführt, so kann ein zu starkes Abkühlen der Kopfbacke zu undichten beziehungsweise fehlerhaften Versiegelungen führen. Ein separater Temperierkreislauf, der die für die Heißversiegelung erforderliche Temperatur bereitstellt ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0070] Die Wandstärken des Hohlkörpers lassen sich mittels Blasformen bereichsweise unterschiedlich herstellen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material, vorzugsweise mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

[0071] Den Hohlkörper kann man mit Bereichen unterschiedlichen äußeren Umfangs und gleichbleibender Wandstärke blasformen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

[0072] Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche geometrische Ausgestaltungen des Hohlkörpers mit und ohne Kompartimente blasformen. In einem einzigen Arbeitszyklus lassen sich so Flaschen, Kugeln, Weihnachtsmänner, Osterhasen oder andere Figuren blasformen, die mit Mittel gefüllt werden können, anschließend verschlossen und dann entformt werden.

[0073] Besonders vorteilhaft ist, dass sich der Hohlkörper beim Blasformen in der Blasform prägen und/oder dekorieren lässt. Durch entsprechende Ausgestaltung der Blasform, lässt sich ein Motiv spiegelbildlich auf den Hohlkörper übertragen. Auf diese Weise lässt sich die Oberfläche des Hohlkörpers praktisch beliebig gestalten. Beispielsweise lassen sich so auf dem Hohlkörper Informationen, wie Eichstriche, Anwendungshinweise, Gefahrensymbole, Marken, Gewicht, Füllmenge, Verfallsdatum, Bilder usw. aufbringen.

[0074] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Vorformling, der Hohlkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Hohlkörper aus einer oder mehreren Komponente(n), wobei die Komponente ein oder mehrere Materialien, basierend auf einem oder unterschiedlichen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten, umfaßt.

[0075] Der Vorformling, der Hohlkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Hohlkörper kann schlauch-, kugel- oder blasenförmig sein. Ein kugelförmiger Hohlkörper hat vorzugsweise einen Formfaktor (= shape faktor) von $> 0,8$, vorzugsweise von $> 0,82$, bevorzugt $> 0,85$, weiter bevorzugt $> 0,9$ und besonders bevorzugt von $> 0,95$.

[0076] Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Ein übliches Verfahren, ist beispielsweise das Camsizer®-System von Retsch Technology oder das KeSizer® der Firma Kemira. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Hohlkörper bzw. Körper mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Hohlkörper als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der „Schattenwurf“ der zu untersuchenden Hohlkörper bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in „A visual method of estimating two-dimensional sphericity“ im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben. Die Meßgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen 15 µm bis 90 mm. Verfahren zur Bestimmung des Formfaktors für größere Teilchen sind dem Fachmann bekannt. Diese beruhen in der Regel auf den Prinzipien der vorgenannten Verfahren.

[0077] Die Freisetzung aus den Hohlkörper mit und ohne Kompartimente kann entweder dadurch zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht werden, dass die blasgeformten Wandungen unterschiedliche Auflöse- bzw. Desintegrationsgeschwindigkeiten aufweisen. Dies ist beispielsweise durch die Wahl der Materialstärke möglich.

[0078] Die Wandungen des mittels Blasformung hergestellten Hohlkörpers und/oder der Kompartimente weisen eine Wandstärke von zwischen 0,05 – 5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06 – 2 mm, bevorzugt von zwischen 0,07 – 1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08 – 1,2 mm, noch bevorzugter von zwischen 0,09 – 1 mm und am meisten bevorzugt, von zwischen 0,1 – 0,6 mm, auf.

[0079] Die Befüll-Öffnung des Hohlkörpers nach dem Befüllen lässt sich flüssigkeitsdicht, vorzugsweise durch Matenalschluß, bevorzugt mittels thermischer Behandlung, besonders bevorzugt durch Aufsetzen eines Schmelzkleckses, verschließen.

[0080] Die Befüll-Öffnung oder Öffnungen des Hohlkörper lassen sich vorteilhaft durch thermische Behandlung, vorzugsweise durch Verschmelzen der Wandungen, die an die Öffnung angrenzen, insbesondere mittels Klemmbacken, flüssigkeitsdicht verschließen.

[0081] Vorteilhaft ist, wenn der Schmelzflussindex (Melt Flow Index) des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten beim Extrudieren, gemessen im ersten Schritt bei 10 kg Stempelast, zwischen 1 und 30, bevorzugt zwischen 5 und 15, besonders bevorzugt zwischen 8 und 12 und/oder der Schmelzflussindex (MFI) des was-

serlöslichen polymeren Thermoplasten, gemessen bei 2,16 kg Stempellast, zwischen 4 und 40, bevorzugt zwischen 5 und 20, besonders bevorzugt zwischen 8 und 15 beträgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders zum Blasformen geeignete Polyvinylalkohol-Typen sind mittel- bis hochviskos und besitzen beispielsweise MFI-Werte von 6-8 (bei 230°C, 2,16 kg Auflast, PVA-Blend von Hersteller Texas Polymers „Vinex 2034“ oder „2144“) bzw. 9-11 (bei 190°C; 10 kg Auflast, PVA-Blend „TP Vinex 5030“).

[0082] Der blasgeformte Hohlkörper und/oder die jeweiligen Kompartimente des wasserlöslichen Hohlkörpers können aus jeder Richtung, beispielsweise von oben, von der Seite und/oder von unten befällt werden.

[0083] Der mittels Blasformen erfindungsgemäß hergestellte Hohlkörper und/oder dessen Kompartimente weist vorzugsweise keine Naht, insbesondere keine Siegelnaht, keine Quetschnaht und/oder keine Nut, insbesondere Flanschnut auf.

[0084] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch in einen Hohlkörper mehrere Hohlkörper ausgebildet werden, indem man einen Vorformling mit mehreren Schichten blasformt, wobei während des Blasformens ein Zwischenraum zwischen den Schichten ausgebildet wird, so dass diese Schichten jeweils separate Hohlkörper bzw. Kompartimente ausbilden. Diese separaten Hohlkörper bzw. Kompartimente können miteinander verbunden sein.

[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man mittels Coextrudieren einen Vorformling mit mehreren Schichten, vorzugsweise 2 bis 5, erzeugen, der dann zu einem Hohlkörper blasgeformt wird, bei dem wenigstens eine Wandung des Hohlkörpers und/oder bei dem wenigstens eine Wandung wenigstens eines Kompartiments mehrschichtig ausgebildet ist.

[0086] Serielle, parallele und/oder konzentrische Anordnungen von Hohlkörpern und/oder Kompartimenten, vorzugsweise mit Wandungen aus gleichen oder unterschiedlichen Materialien, wie vorstehend beschrieben, lassen sich bevorzugt mittels Blasformen herstellen, vorzugsweise, jedoch nicht ausschließlich, indem man wenigstens einen Doppel- und/oder Mehrfach- und/oder Coextrusions-Blasdorn verwendet. Bevorzugt ist, wenn hierbei die Vorformlinge auf gleichen oder unterschiedlichen Thermoplasten basieren.

[0087] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der, insbesondere nach einem Blasformverfahren hergestellte, Hohlkörper keine Siegelnaht, keine Quetschnaht und/oder keine umlaufende Naht auf.

[0088] Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft ist jedoch die mehrstöckige Ausbildung der blasgeformten Hohlkörper. Besonders im Hinblick auf die Dosierhöhe der Verbraucher und/oder im Hinblick auf die Produktästhetik und/oder im Hinblick auf die Löslichkeit und/oder Freisetzung eines umhüllten Mittels in einer wässrigen Lösung und/oder einer anwendungstechnischen Umgebung wie beispielsweise einer Wasch- oder Reinigungsflotte zeigen sich Verbesserungen.

[0089] Einzeln in Behältnissen aus wasserlöslichem Material verpackte Zubereitungen lassen sich verbraucherfreundlich dosieren und stellen eine durch besondere Ästhetik gekennzeichnete Alternative zu sonstigen Einzeldosierungsformen, insbesondere Tabletten, dar. In vielen Bereichen wird diese Einzeldosierung als bequem empfunden. Der Verbraucher nimmt das entsprechende Produkt, dosiert es und braucht sich über die Abmessung geeigneter Mengen keine Gedanken zu machen. In vielen Fällen trifft diese Angebotsform aber auch die Kritik, daß eine situationsabhängige Abänderung der Dosierung nicht mehr möglich ist und somit beispielsweise mit einer Dosiereinheit zu wenig, mit zwei Einheiten aber zuviel dosiert wird. Bei der Angebotsform der Tablette wird regelmäßig der Vorschlag an die Hersteller herangetragen, diese wie Schokoladentafeln auszugestalten, damit der Verbraucher bedarfsgerecht seine einzelnen Dosiereinheiten „abbrechen“ kann. Im Vergleich zu Pulvern oder Flüssigkeiten auf der einen Seite (vollständige Dosierhöhe mit nahezu unbegrenzter Vielzahl an Dosiermöglichkeiten) und Tabletten oder sogenannten Pouches auf der anderen Seite (eine Dosiermöglichkeit) besteht nach wie vor der Wunsch für ein Produktsegment, das beispielsweise mit zwei bis zwanzig separat dosierbaren Einheiten eine situationsbedingte Dosierung zuläßt, ohne jedesmal ein externes Meßgefäß nutzen zu müssen.

[0090] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens sind die wasserlöslichen, blasgeformten Hohlkörper mehrstückig ausgebildet und weisen im Bereich des befüllten Hohlvolumens Wandstärken von 0,05 – 5 mm auf.

[0091] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung befüllter und verschlossener Behälter und erfolgt vorzugsweise in-line nach dem "blow-fall-seal"-Verfahren (BFS- Technology). Bei dieser Blasform/Abfüll-Verschlußtechnik wird die jeweils gewünschte Form zuerst geblasen, dann mit dem Inhalt gefüllt und anschließend in einem Vorgang verschlossen. Hierbei wird ein Schlauch plastifizierten wasserlöslichen Kunststoffmaterials in eine geöffnete Blasform hinein extrudiert, die Blasform geschlossen und durch Erzeugen eines am Schlauch wirksamen Druckgradienten dieser aufgeweitet und zur Bildung des Behälters an die formgebende Wand der Blasform angelegt.

[0092] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die blasgeformten Hohlkörper mehrstückig ausgelegt, d.h. daß in der Blasform mehrere, voneinander getrennte Hohlvolumina erzeugt werden, die miteinander über Stege verbunden sind. Die Stege entstehen dabei durch Aneinanderpressen der beiden Schlauchwandungen in der Blasform, dort, wo diese keine Kavitäten zur Ausbildung der Hohlvolumina aufweist. Die Materialstärke der Stege kann durch die Wandungsdicke des extrudierten Schlauches sowie die Form des Preßwerkzeugs bestimmt

werden, die Wandungsdicke der Hohlvolamina richtet sich nach der Menge an Polymermaterial, das für ein bestimmtes Volumen des herzustellenden Hohlkörpers zur Verfügung steht. Je nach Form der herzustellenden, aneinanderhängenden Hohlvolamina variiert die Wandstärke im Bereich der Hohlvolamina mehr oder weniger stark. Üblicherweise weisen blasgeformte Hohlkörper in der Nähe der Boden- und Kopfbereiche höhere Wandstärken auf als in der Mitte des Behälters. Dickere Wandstärken im Boden- und Kopfbereich können nicht nur das Resultat des Blasvorganges sein, sondern insbesondere auch unter Ausnutzung ihrer thermischen Wärmekapazität gezielt eingestellt sein, um eine bessere Siegelbarkeit der Schlauchendstücke bei minimierter Leckagegefahr zu erreichen. Insbesondere beim Befüllen mit im Vergleich zu dem Vorformling kälterem Inhalt/Mittel könnte es ansonsten zu einem unerwünschten vorzeitigen Abkühlen und Erstarren der thermoplastischen Schmelze kommen, was unzureichend und nicht flüssigkeitsdicht gesiegelte Verschlusspartien zur Folge hätte. Bei den erfindungsgemäß bevorzugten mehrstöckigen Hohlkörpern kann die Wandstärke der Hohlkörper zudem in Stegnähe geringfügig höher sein als in den stegfernen („ausgebauchten“) Bereichen.

[0093] Der Begriff „blasgeformter Hohlkörper“ umfaßt damit eine Grundeinheit bzw. Einheit von mindestens zwei miteinander verbundenen Einheiten („Hohlvolamina“) innerhalb einer Multiblockblistereinheit. Die einzelnen Einheiten bzw. Hohlvolamina sind vorzugsweise einzeln abtrennbar. Hierzu können die Multiblockblisterseinheiten mit geeigneten Quetschnähten und/oder Perforationen versehen sein, die das Abtrennen einer gebrauchsfähigen Einheit vom Gesamtblock ermöglichen.

[0094] Eine erfindungsgemäß bevorzugt herstellbare Multiblockblisterpackung weist die folgende Ausführungsform auf: Sie wird aus einem in seinem Umfang kongruenten Schlauch gebildet, welcher in seinem Querschnitt, also normal zur extrudierten Längsachse, ein elongiertes Oval bildet; diese beiden Längsseiten im Querschnittsoval werden spiegelbildlich zueinander geschweißt und bilden sowohl aneinander anliegende Flächen als auch nicht anliegende, nämlich die Hohlräume aufweisenden, Bereiche.

[0095] Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die wasserlöslichen, blasgeformten Hohlkörper im Bereich des befüllten Hohlvolumens Wandstärken von 0,06 – 2 mm, vorzugsweise zwischen 0,07 – 1,5 mm, weiter bevorzugt zwischen 0,08 – 1,2 mm, noch bevorzugter zwischen 0,09 – 1 mm und am meisten bevorzugt zwischen 0,1 – 0,6 mm, aufweisen, sind bevorzugt.

[0096] Die Wandstärke der die befüllten Hohlvolamina verbindenden Stege beträgt bei erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren maximal das Doppelte der im Bereich des befüllten Hohlvolumens befindlichen Wandstärken beträgt. In besonders bevorzugten Verfahren sind die die befüllten Hohlvolamina verbindenden Stege in ihrer Wandstärke weiter durch eine vorzugsweise mittig verlaufende Quetschnaht, vorzugsweise mit zusätzlicher Perforationslinie, zu Sollbruchstellen ausgedünnt, welche im Bereich von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 10 bis 150 µm, besonders bevorzugt 15 bis 100 µm und insbesondere 20 bis 70 µm liegen. Die Abtrennbarkeit der einzelnen Hohlvolamina von der Multiblockblistereinheit („blasgeformter Hohlkörper“) kann somit durch eine genügend dünne Ausgestaltung der Stege oder durch eine Perforation der Stege erreicht werden.

[0097] Da jedes Hohlvolumen einzeln mittels eines Füllorns befüllt wird, ist es möglich, die einzelnen Hohlvolamina mit unterschiedlichen Zusammensetzungen zu befüllen. Auf diese Weise können beispielsweise Wasch- oder Reinigungsmittel in Multiblockblisterform hergestellt werden, bei denen der Verbraucher das in einem Hohlvolumen befindliche Agens für einen Zusatznutzen (beispielsweise zusätzliches Bleichmittel und/oder zusätzlicher Aufheller für Weißwäsche, zusätzliche Farbübertragungsinhibitoren für Buntwäsche, zusätzliche Enzyme für bestimmte Verschmutzungen wie Blut usw.) nutzen oder durch Abtrennen des entsprechenden Hohlvolumens nicht nutzen kann. Diese Funktion kann soweit ausgeführt werden, daß jedes einzelne Hohlvolumen einer Multiblockblistereinheit unterschiedlich befüllt ist – aus Gründen der Verfahrensökonomie und der Verbraucherfreundlichkeit ist es allerdings bevorzugt, die Zahl der in einer Multiblockblistereinheit vorliegenden unterschiedlichen Zusammensetzungen in überschaubarer Zahl, zumeist ein, zwei oder drei Zusammensetzungen, zu halten.

[0098] Es ist auch möglich, zwei verschieden zusammengesetzte Mittel in ein und dasselbe Hohlvolumen zu füllen und diese innerhalb eines Hohlvolumens voneinander zu trennen. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß der Verbraucher die Zusammensetzungen nicht voneinander trennen kann, da er hierzu das Hohlvolumen zerstören müßte, daß aber dennoch miteinander unverträgliche Substanzen (Im Bereich der Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise Bleichmittel und Enzyme) nebeneinander konfektioniert werden können. Die Trennung in mehrere Kompartimente innerhalb eines Hohlvolumens gelingt dabei entweder durch entsprechend geformte Hohlvolamina mit mehreren, nicht voneinander trennbaren Kavitäten oder durch das Herstellen von Hohlvolamina, welche Trennwände aufweisen.

[0099] Die letztgenannte Ausführungsform ist bevorzugt und läßt sich einfach dadurch verwirklichen, daß ein Schlauch plastifizierten Kunststoffmaterials und zumindest eine aus dem Kunststoff material gebildete, sich im Inneren des Schlauches durchgehend erstreckende Trennwand in eine geöffnete Blasform hinein extrudiert werden, die Blasform geschlossen und durch Erzeugen eines am Schlauch wirksamen Druckgradienten dieser aufgeweitet und zur Bildung des Behälters an die formgebende Wand der Blasform angelegt wird. Hierbei wird durch Schließen der geöffneten Blasform das beim Extrudieren vordere Ende des Schlauches und das vordere Ende jeder Trennwand miteinander verschweißt, um den mit jeder Trennwand verbundenen Behälterboden zu

schließen, wobei das Aufweien des Schlauches durch Zuführen von Blasluft von dem Behälterboden entgegengesetzten, dem Behälterhals zugeordneten Ende der geschlossenen Blasform her so erfolgt, daß die Blasluft zu beiden Seiten jeder Trennwand aufweitend wirkt, um im Behälter voneinander getrennte Kammern auszubilden.

[0100] Dadurch, daß erfindungsgemäß die beim Extrudieren vorderen Enden von Schlauch und betreffender Trennwand, also die beim Extrusionsvorgang zum unteren Ende der Blasform gelangenden Partien des Kunststoffmaterials, zur Bildung des Behälterbodens verschweißt werden, ist das obere Ende des Formhohlraumes der Blasform dem Behälterhals zugeordnet. Dementsprechend kann die Weiterbearbeitung des aufgeweiteten Behälters innerhalb der geschlossenen Blasform durchgeführt werden, indem nach dem Aufweien des Behälters mittels Blasluft, die durch den Behälterhals hindurch beidseits neben jeder Trennwand eingeführt wird, der Füllvorgang für jede innere Behälterkammer durch den Behälterhals hindurch durchgeführt wird, ohne die Blasform zu öffnen oder den Behälter zu entnehmen.

[0101] Es kann aber auch eine Herstellvariante kompartmentierter Hohl volumina bevorzugt sein, bei welchem die mindestens eine mitextrudierte Trennwand selber einen coextrudierten, vorzugsweise im Querschnitt zu einem Oval elongierten, vorzugsweise konzentrischen Schlauch darstellt. Dieser kann analog dem oben beschriebenen Blas- und Füllvorgang lediglich beidseits beblasen und befällt werden, so daß sich durch Kollaps des mittigen, eingeschlossenen Volumens wieder sinngemäß eine, also quasi zweischichtige, Trennwand ergibt. Es kann aber auch gewünscht sein, durch Bereitstellung eines weiteren Blas- und Füllornes das mittlere Kompartiment ebenfalls zu befüllen. Es ist weiterhin vorstellbar, dieses Prinzip auf die Coextrusion mehrerer blasextrudierter und befüllter Kompartimente auszudehnen, wobei es besonders bevorzugt sein kann, den einzelnen Schläuchen/Vorformlingen durch eine unterschiedliche Materialwahl unterschiedliche Eigenschaften wie beispielsweise eine Sperrschichtfunktion, eine Funktion als mechanischer Stabilitätsgeber, eine Funktion als Temperaturschalter beizugeben. Weiterhin kann es aber auch erwünscht sein, die aus unterschiedlichem Material coextrudierten Schläuche/Vorformlinge respektive Trennwände zu Multilayer-Schläuchen/Vorformlingen zusammenzuführen d.h. kollabieren zu lassen. Auf diese Weise sind einkammrige Hohl volumina herstellbar, welche durch mehrschichtige Höllen umfaßt sind; beispielhaft seien Kombinationen von Polyethylenglykol, vorzugsweise innen, da klebrig, mit PVA oder recycliertem Polymer, vorzugsweise innen, mit frischem Thermoplasten genannt.

[0102] Der Füllvorgang kann sowohl bei einkammrigen Hohl volumina als auch bei den Mehrkammer-Hohl volumina mittels eines kombinierten Blas- und Füllornes durchgeführt werden oder durch einen gesonderten Füllorn, der nach dem Zurückziehen des Blasornes aus dem Behälterhals in diesen eingeführt wird. Ein besonderer Vorteil des BFS-Verfahrens besteht darin, daß nach dem Gefällen des Behälters der Behälterhals mittels eines bei noch geschlossener Blasform erfolgenden zusätzlichen Schweißvorganges fertig geformt und dabei gleichzeitig mit einem durch den Schweißvorgang gebildeten Verschuß hermetisch abgeschlossen werden kann. Dies kann durch bewegliche obere Schweißbacken oder Kopfbacken, die an der Oberseite der Blasform angeordnet sind, erfolgen. Hierbei können beliebige, gewünschte Form- und/oder Verschußvorgänge durchgeführt werden, beispielsweise kann ein an einer Sollbruchstelle oder Trennstelle abreißbarer Verschuß ausgebildet werden, vorzugsweise in Form eines Drehknebelverschlusses. Es versteht sich, daß auch ein Außengewinde am Behälterhals angeformt werden könnte, um einen Schraubverschuß mit einem separaten Verschußelement zu bilden. Im Falle der erfindungsgemäßen Formkörper wird, aufgrund ihrer wasserlöslichen Beschaffenheit der Polymerhülle(n), eine besonders bevorzugte obere Verschußform durch bloßes Versiegeln und Abtrennen überstehenden Butzenmaterials dargestellt, quasi analog dem Verschweißen des/der vorderen Schlauch- bzw. Trennwandende(n) zum Hohlkörperboden. Bei dem am Behälterhals durchgeführten Schweißvorgang können getrennte Verschlüsse für jede Kammer des Behälters oder ein sämtliche Kammern des Behälters gemeinsam verschließender Verschuß ausgebildet werden.

[0103] Die Ausbildung eines in sich unterteilten Extrusionsschlauches kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß das der Blasform zugewandte Ende der Extrudereinrichtung mit einem Düsenring ausgestattet wird, in dem coaxial zur Düsenlängsachse ein Düsenkern angeordnet ist, dessen Kernspitze mit dem Endbereich des Düsenringes einen ringförmigen Auslaß definiert, aus dem extrudiertes Kunststoffmaterial in Form eines Schlauches austritt. Das aufgeschmolzene Kunststoffmaterial gelangt zum Auslaß über einen zwischen Düsenring und Düsenkern gebildeten Ringspalt. Dieser Ringspalt verengt sich am Übergang zwischen der Kernspitze und dem sich stromaufwärts anschließenden Teil des Düsenkernes, so daß sich ein Staubereich für das zugeführte Kunststoffmaterial ergibt.

[0104] Die Kernspitze ist mit dem anschließenden, stromaufwärtigen Teil des Düsenkernes über einen Zapfen mit Außengewinde so verschraubt, daß die einander zugewandten Flächen von Kernspitze und anschließendem Teil des Düsenkernes in einem Abstand voneinander angeordnet sind. Die entsprechende Fläche der Kernspitze bildet eine Trichterfläche, während die zugewandte Fläche des übrigen Düsenkernes eine Kegelfläche definiert. Diese Flächen, die vorzugsweise zur Düsenlängsachse Neigungswinkel von 65° bzw. 60° einschließen, bilden zwischen sich eine Führungseinrichtung für aus dem Ringspalt abgezweigtes Kunststoffmaterial, das am Staubereich zwischen die Flächen eintritt. Durch Bohrungen in dem das Außengewinde aufwei-

senden Zapfen der Kernspitze gelangt dieses abgezweigte Kunststoffmaterial in einen in der Vorderseite der Kernspitze ausgebildeten Austrittsschlitz. Von dort tritt das abgezweigte Kunststoffmaterial als innerhalb des extrudierten Schlauches querverlaufende Bahn aus, die nach dem Aufweiten des Schlauches in dem dabei geformten Behälter die Trennwand bildet. Beidseits neben dem Austrittsschlitz, d.h. auf beiden Seiten der aus dem Austrittsschlitz austretenden Kunststoffbahn, befinden sich in der Endfläche der Kernspitze vorzugsweise je eine Austrittsöffnung für Stützluft, die über Zweigleitungen, die in dem das Außengewinde aufweisenden Zapfen ausgebildet sind, mit einem zentralen Luftkanal verbunden sind.

[0105] Die vom Luftkanal her über die Austrittsöffnungen zugeführte Luft ist als Stützluft vorgesehen, die lediglich das Zusammenfallen des extrudierten Schlauches und dessen Zusammenkleben mit der die Trennwand bildenden Bahn verhindert. Das Aufweiten des Behälters in der Blasform erfolgt in einem zusätzlichen Arbeitsschritt mittels eines Blas- und Füllornes, welcher in analoger Anordnung zu den Austrittsöffnungen der Kernspitze Blasöffnungen für die Zufuhr aufwesender Blasluft aufweist. Diese Blasöffnungen können anschließend auch als Füllöffnungen für die Zufuhr des Füllgutes zu den Behälterkammern dienen.

[0106] Wie oben erwähnt erfolgt die Formgebung des Behälterhalses der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Behälter mittels oberer beweglicher Schweißbacken an der betreffenden Blasform. Durch die oberen Schweißbacken kann eine beliebige Verschlußausbildung bei der Formgebung des Behälterhalses in der Weise erfolgen, wie es in der einschlägigen Technik bei Einkammerbehältern beispielsweise entsprechend dem bottelpack®-System der Firma Rommelag bekannt ist. So kann am Behälterhals beispielsweise ein Drehknebelverschluß geformt werden. Hierbei wird der Schweißvorgang so durchgeführt, daß beide Kammern durch einen Abdrehknebel verschlossen sind, der an einer als Sollbruchstelle ausgebildeten Trennstelle abtrennbar ist, indem er mit Hilfe seines angeformten Griffstückes verdreht wird.

[0107] Nach Zurückziehen des Blasornes und Einführen eines Füllornes, der für jede durch die Trennwand getrennte Behälterkammer je eine Füllöffnung aufweist, können nun beide Kammern befüllt werden, während sich der Behälter noch innerhalb der Blasform befindet.

[0108] Nach erfolgtem Gefallen wird der Füllorn zurückgezogen, und die oberen Schweißbacken werden zusammengefahren, um am Behälterhals einen weiteren Schweißvorgang durchzuführen, bei dem der Behälterhals endgültig geformt und gleichzeitig verschlossen wird.

[0109] Nach dem Füllen des Behälters und dem Zurückziehen des Füllornes können, wenn dies gewünscht wird, vor dem hermetischen Verschließen des Behälters Einlegeeile in den Behälterhals eingebracht werden. Dabei kann es sich um weitere Aktivsubstanz in fester Form (beispielsweise eine Enzymtablette) oder um nichtfunktionelle "Gimmicks" oder ein sonstiges Fremdeile handeln, die mittels Vakuumgreifer eingelegt werden können, bevor die Schweißbacken zusammengefahren werden, um das Einlegeeile zu umschweißen und gleichzeitig einen hermetischen Verschluß zu bilden.

[0110] Das erfindungsgemäße Verfahren ist hinsichtlich der Größe der Multiblockblisterpackung und des einzelnen Hohlvolumens nicht beschränkt. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Füllvolumen eines befüllten Hohlkörpers 1 bis 1000 ml, vorzugsweise 2 bis 500 ml, besonders bevorzugt 5 bis 250 ml, weiter bevorzugt 10 bis 100 ml und insbesondere 15 bis 50 ml, beträgt.

[0111] Auch hinsichtlich der Zahl zu einer Multiblockblisterpackung zu vereinigender Hohlvolumina ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht beschränkt. Bevorzugt sind hier Verfahren, bei denen ein befüllter Behälter aus einer Reihe von 2 bis 100, vorzugsweise von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 3 bis 20 und insbesondere von 4 bis 12, miteinander über Stege verbundenen befüllten Hohlvolumina gebildet wird.

[0112] Die Freisetzung der in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Hohlkörpern erfolgt durch Desintegration bzw. Auflösung der Behälterwandung unter Anwendungsbedingungen. Dabei muß es nicht erforderlich sein, daß sich der gesamte Behälter auflöst, bevor eine Freisetzung eintritt. Eine schnellere Freisetzung kann erfindungsgemäß dadurch erfolgen, daß die Behälterwandung mit speziellen „Sollbruchstellen“ versehen wird, die unter Anwendungsbedingungen schnell desintegrieren bzw. sich auflösen und so zu einer frühen Freisetzung der Inhaltsstoffe führen. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die wasserlöslichen, blasgeformten Hohlkörper im Bereich des befüllten Hohlvolumens einen Bereich geringerer Wandstärke aufweisen, der vorzugsweise durch Einsenkung mechanisch geschützt ist. Die Bereiche geringerer Wandstärke weisen dabei das 0,1- bis 0,9-fache, vorzugsweise das 0,2- bis 0,85-fache, besonders bevorzugt das 0,3- bis 0,8-fache und insbesondere das 0,5- bis 0,75-fache der Wandstärke der Hohlvolumina auf.

[0113] Die Form der Behälter, d.h. sowohl die des Multiblockblisters als auch die des einzelnen Hohlvolumens kann beliebig gewählt werden. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die befüllten Hohlvolumina rotationssymmetrisch zu ihrer längsten Achse und vorzugsweise zur Normalen auf die Quetschfläche ausgebildet sind. Diese bevorzugte Form weist für das einzelne Hohlvolumen vorzugsweise ein Länge:Durchmesser-Verhältnis von 1,5:1 bis 50:1 auf, wobei Verhältnisse von 4:1 bis 10:1 bevorzugt sind. Die Verbindungsstege sind bei solchen Formen vorzugsweise entlang der langen Hohlvolumina-Seiten angeordnet.

[0114] Es kann erfindungsgemäß auch bevorzugt sein, daß die befüllten Hohlvolumina zur Normalen auf die Quetschfläche nicht rotationssymmetrisch ausgebildet sind. Dies läßt sich beispielsweise durch die Wahl einer Blasform realisieren, deren Tiefe mehr als das 0,5-fache der Teilungsbreite ausmacht. Wird der extrudierte

Schlauch nun zwischen zwei solchen Formen geblasen, entsteht ein Hohlvolume, das eine Breite (Ausdehnung in Richtung der Quetschfläche, senkrecht zur Extrusionsrichtung des ursprünglichen Schlauches) aufweist, die der Teilungsbreite der Blasform entspricht, aber eine Tiefe (Ausdehnung in Richtung der Normalen auf die Quetschfläche und senkrecht zur Extrusionsrichtung des ursprünglichen Schlauches), die ein Mehrfaches der Teilungsbreite aufweist. Solche ovalisierten Hohlkörper können bevorzugt sein, wobei insbesondere Breite: Tiefe-Verhältnisse von 1:1,1 bis 1:3, vorzugsweise von 1:1,2 bis 1:2,5 und insbesondere von 1:1,3 bis 1:2, bevorzugt sind.

[0115] Bevorzugte Verfahren sind auch dadurch gekennzeichnet, daß die befüllten Hohlvolume eine Länge (entlang der Extrusionsrichtung des ursprünglichen Schlauches) von 30 bis 120 mm, vorzugsweise von 40 bis 100 mm und insbesondere von 45 bis 70 mm, aufweisen.

[0116] Zwischen den einzelnen Verbindungsstegen weisen die befüllten Hohlvolume in bevorzugten Verfahren eine Breite (in Richtung der Quetschfläche, senkrecht zur Extrusionsrichtung des ursprünglichen Schlauches) von 10 bis 70 mm, vorzugsweise von 15 bis 60 mm und insbesondere von 20 bis 40 mm, auf.

[0117] Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Ausbildung eines Hohlkörpers ist das Thermoformverfahren. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Ausbilden des Hohlkörpers durch Thermoformen eines Folienmaterials, basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplasten.

[0118] Die Ausbildung des Hohlkörpers erfolgt, indem eine Verpackungsmaschine mit einer Rolle eines Filmmaterials ausgerüstet wird, das durch eine Heizzone (Kontakt, Hitze oder Erwärmung durch Einstrahlung) gezogen wird und eine Formstation, die mit Kavitäten ausgestattet wird, vorbeigeführt wird, um dort tiefgezogen zu werden. Das wasserlösliche Filmmaterial wird in der Formstation eingeklemmt und wird dort in die Kavitäten eingepreßt, wobei sich die Schichtdicke verringert im proportionalen Verhältnis zur Vergrößerung der Oberfläche. Eine charakteristische Einheit für den Formprozeß ist das sogenannte Tiefzieh-Verhältnis $H : D$, die das Verhältnis zwischen der Höhe des geformten Artikels H und seinem Durchmesser D definiert. Das Tiefzieh-Verhältnis ist materialabhängig und auch limitiert durch die gewünschte Minimalstärke der Verpackung. Unmittelbar nach dem Thermoform-Vorgang werden die tiefgezogenen Container mit einem Mittel, vorzugsweise einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, gefüllt und mit einem Film flüssigkeitsdicht versiegelt.

[0119] Im Prinzip kann dieses Verfahren durch eine Vielzahl unterschiedlicher Techniken ausgeführt werden. Das industriell bedeutsamste Verfahren ist das Formen einer erwärmten Vorform durch Anwendung von Vacuum oder Preßluft, ebenso wie das mechanische Recken.

[0120] Vorzugsweise wird die Ausformung im gummi-elastischen Temperaturbereich ausgeführt, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen beginnender Erweichung und dem Schmelzbereich. Durch das Tiefziehen soll das Einführen einer eingefrorenen Orientierung soweit wie möglich erreicht werden. In Abhängigkeit von Material und Temperatur lassen sich geometrische Tiefzieh-Verhältnisse von mehreren Hundert Prozent durch das Thermoformen erzielen. Die bevorzugten Materialien für einen solchen Prozeß beinhalten die nachfolgend genannten wasserlöslichen thermoplastischen Polymere, besonders bevorzugt sind auch Filme in Form von Laminaten mit vorzugsweise 2 bis 5 Schichten. Lamine haben den zusätzlichen Vorteil, daß sie die in ökonomischer Weise bevorzugten Eigenschaften mehrerer Polymere in einem Film vereinen. Es können aber gleichzeitig zwei oder mehrere übereinanderliegende Filme durch das Thermoformverfahren zu einem Hohlkörper ausgebildet werden.

[0121] Das Thermoformen ist ein Reck-Vorgang, der üblicherweise in einem kontinuierlichen Verfahren ausgeübt wird. Der herzustellende Gegenstand wird an seinen Ecken befestigt und die Vergrößerung der Geometrie-Fläche geht einher mit der Verringerung der Wanddicke. Zwei Typen industrieller Thermoform-Maschinen sind auf dem Markt erhältlich: 1. Einstationen-Maschinen und 2. Multistationen-Maschinen.

[0122] Mit Einzelstationen-Maschinen erfolgt der Erwärmsschritt und der Formschritt in der gleichen Station. Gewöhnlicherweise wird das Heizsystem zu dem Gegenstand transportiert. Gelegentlich wird aber auch die befestigte Vorform zu der Heizzone transportiert. Mit Multistationen-Maschinen erfolgt der Erwärm- und Formvorgang an unterschiedlichen Stationen.

[0123] Das Erwärmen ist der erste Schritt in allen Thermoform-Techniken und ist darüber hinaus extrem wichtig für die Endqualität der Formbildung. Das Verfahren beinhaltet das Erwärmen des Filmmaterials von seiner Anfangstemperatur bis hin zu seiner Formtemperatur. Da die Filmdicken über einen großen Bereich variieren können, haben sich mehrere Vorheizmethoden, wie beispielsweise Konvektionserwärmung, Kontakterwärmung und/oder Erwärmung durch Infrarot-Einstrahlung etabliert.

[0124] In allen Techniken kann die Erwärmung entweder ein- oder zweiseitig erfolgen. Das Erwärmen mit Infrarot-Strahlung ist vorteilhaft, da der Energieeintrag direkt auf das Material erfolgen kann, so daß eine hohe thermische Energiedichte in das Polymermaterial eingetragen werden kann, wobei die Zeit der Erwärmung verringert wird, ohne thermische Schäden an der Polymeroberfläche zu verursachen.

[0125] In allen Thermoform-Verfahren wird die erwärmte Vorform schnell biaxial gezogen. Dieser Vorgang findet gewöhnlich innerhalb eines kurzen Zeitintervalls, beispielsweise unterhalb von 0,5 Sekunden, statt und kann als isotherm betrachtet werden, solange wie das Polymermaterial freigezogen wird (ohne Kontakt zur Formwand). Bei Kontakt mit den Wänden der Kavität, in die das Polymermaterial hineingezogen wird, kühlt das

Polymermaterial sofort ab. Zur Ausführung des Reck-Vorgangs werden mechanische Ziehmechanismen, Druckluft und Vacuum angewandt.

[0126] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Ausbilden des Hohlkörpers durch Tiefziehen eines Folienmaterials in eine Kavität hinein, vorzugsweise durch zusätzliches Anlegen eines Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus.

[0127] In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine der Seiten des Polymermaterials gekühlt durch Kontakt des Polymermaterials mit der Kavitäten-Oberfläche, wobei die andere Oberfläche durch Konvektion gekühlt werden kann. Konvektive Kühlung wird durch Luft und deren freie Konvektion oder durch den Einsatz von Ventilatoren erreicht. Zur Verstärkung des Kühleffektes kann zudem gekühlte Luft oder Feuchtigkeit je nach Verfahren eingesetzt werden.

[0128] Die wesentlichen Vorteile des Thermoform-Verfahrens im Vergleich zu alternativen Herstellungstechniken sind die niedrigen Kosten, die kurzen Prozeßzeiten und, wenn Mehrkavitätenformen verwendet werden, die hohen Durchsatzraten.

[0129] Durch das Recken oder Ziehen des wasserlöslichen Thermoplasten werden die Polymerketten stärker orientiert. Um den erfindungsgemäß gewünschten Schrumpfeffekt zu erzielen, ist es vorteilhaft, wie bereits bei dem Blasformverfahren beschrieben, die Orientierung einzufrieren, beispielsweise durch einen exogen induzierten Temperatursprung.

[0130] Es wurde gefunden, daß gereckte, vorzugsweise geblasene, Folien schrumpfbare sind. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist daher das flüssigkeitsdichte Versiegeln des durch das Thermoformverfahren ausgebildeten und nachfolgend befüllten Hohlkörpers mit einer gereckten, vorzugsweise geblasenen, Folie. Durch den Einsatz einer gereckten Folie zum Verschließen des thermogeformten Hohlkörpers wird erreicht, daß die Verschlußfolie (Deckfolie), nämlich die gereckte Folie, ebenfalls einen Beitrag zum abschließenden Schrumpfen des Hohlkörpers liefert. Die Versiegelung findet bevorzugt als Heißversiegelung statt, indem mittels einer Heißsiegelplatte die Deckfolie mit der tiefgezogenen Bodenfolie entlang des die Kavität begrenzenden Flansches durch Einwirken von Wärme, vorzugsweise zusätzlich durch Einwirken von Druck, verschweißt wird. Von besonderem Vorteil sind bei dieser Art der Versiegelung die kontinuierlich umlaufenden Siegelnähte, die im Vergleich zu Schlauchbeuteln mit zusätzlichen vertikalen Siegelnähten keinen überlappenden Siegelbereich, das heißt keinen Bereich, an dem sich Siegelnähte überkreuzen, aufweisen. Vorzugsweise weisen die Kavitäten keine spitzen Winkel oder scharfe Kanten auf, besonders bevorzugt sind runde, insbesondere halbkugelförmige Kavitäten oder solche, die abgerundete Eckbereiche aufweisen. Vorteilhafterweise sind die abgerundeten Eckbereiche und/oder Flanschbereiche mit hitze- und druckbeständigen deformierbaren Gummi-Materialien, beispielsweise aus Silikonpolymeren, ausgestattet, um gegebenenfalls durch raue Oberflächen oder Kanten und Spitzen auftretende Beschädigungen der Folie oder der Siegelnaht zu vermeiden. Die Kavitäten liegen in bevorzugten Ausführungsformen nicht einzeln vor, sondern als Formennester, das heißt als Formwerkzeug mit einer Vielzahl von Kavitäten, beispielsweise als Platte, in die mehrere Kavitäten in Reihen und Zeilen angeordnet vorliegen. Die Kavitäten liegen in einer besonders bevorzugten Ausführungsform versetzt oder als Hexagone, besonders bevorzugt mit abgerundeten Ecken, vor, um die beim Ausschneiden der einzelnen befüllten und versiegelten Hohlkörper anfallenden Folienreste möglichst gering zu halten.

[0131] In einer Ausführungsform der Erfindung liegen die erfindungsgemäßen nach dem Thermoformverfahren gebildeten Hohlkörper zwei- oder mehrstöckig vor. So können beispielsweise ganze Formennester mit mehreren Hohlkörpern, die über Folienstege miteinander verknüpft sind, bereitgestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die zusammenhängenden Hohlkörper zumindest teilweise mit unterschiedlichen Mitteln befüllt, so daß der Verbraucher je nach Bedarf und Verwendungszweck einen befüllten Hohlkörper aus dem Verband herausbrechen oder herauslösen kann. Die unterschiedlichen Mittel enthaltenden Hohlkörper können beispielsweise durch eine unterschiedliche Farbgebung oder durch unterschiedliche Aggregatzustände der Mittel, beispielsweise pulverförmig und flüssig, dem Verbraucher kenntlich gemacht werden.

[0132] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Hohlkörper zwei oder mehrere Kompartimente auf. Dabei können beispielsweise zwei nach dem Thermoformverfahren hergestellte befüllte und versiegelte Hohlkörper über jeweils ihre Deckfolie facial miteinander versiegelt werden, wie es beispielsweise in der WO 01/03676 A1 beschrieben wird. Dadurch können Kapseln erhalten werden, die zwei thermogeformte Hälften (Kompartimente) aufweisen. Der Vorteil solcher Zwei- oder Mehrkompartiment-Systeme liegt nicht nur in der Möglichkeit, einander störende Aktivsubstanzen voneinander zu trennen, sondern zusätzlich darin, daß nun die Kapsel aus zwei schrumpfbaren, da tiefgezogenen Hohlkörpern besteht. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung von Zwei- oder Mehrkompartiment-Systemen dadurch, daß ein bereits ausgebildeter, vorzugsweise thermogeformter, befüllter und flüssigkeitsdicht versiegelter Hohlkörper zum flüssigkeitsdichten Verschließen eines weiteren thermogeformten und mit einem Mittel befüllten Hohlkörpers verwendet wird. Vorzugsweise wird die Deckfolie eines bereits befüllten und verschlossenen Hohlkörpers zum flüssigkeitsdichten Versiegeln des nächsten befüllten thermogeformten Hohlkörpers verwandt. Der Vorteil dieser Technik zur Herstellung von Mehrkompartiment-Systemen liegt in dem geringen Materialaufwand und dem Vorliegen großer Mengen geneckter bezie-

hungsweise tiefgezogener Folien, die für den Schrumpfschritt von großer Bedeutung sind.

[0133] Ein weiter bevorzugtes Verfahren zur Herstellung ganz oder teilweise wasserlöslicher befüllten Hohlkörper ist das Rotary-Die-Verfahren, wie es beispielsweise in der WO 97/35537 zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln beschrieben wird.

[0134] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Ausbildung des Hohlkörpers im Verlauf eines Rotary-Die-Verfahrens.

[0135] Die Herstellung der befüllten Hohlkörper erfolgt dadurch, dass ein flüssiges Mittel, vorzugsweise ein Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, über eine Dosiervorrichtung mittels eines Füllkeils lokal zwischen zwei Bänder aus wasserlöslichem polymeren Thermoplast eingespritzt wird, die sich auf zwei parallel zueinander drehbar gelagerten Formwalzen befinden, die an ihren Mantelflächen ringsum Hohlformen aufweisen, deren Gestalt jeweils einem halben herzustellenden Hohlkörper entspricht. Die Versiegelung erfolgt durch Druckkontakt der beiden Folienbänder. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Verbesserung der Versiegelung mindestens eine der wasserlöslichen Folienbänder vor dem Formkörperbildungsprozeß mit einem Lösungsmittel angelöst. Weiterhin bevorzugt ist die Hitzeversiegelung der beiden Hohlkörperhälften. Dazu können vorteilhafterweise die beiden Formwalzen als Elektroden für das dielektrische Verschmelzen der Folien miteinander dienen. Zur Erleichterung des Formbildungsprozesses mittels Einspritzen des flüssigen Mittels kann vorteilhafterweise an den Kavitäten ein Vakuum angelegt werden. Dies führt dazu, dass der Injektionsdruck der Flüssigkeit verringert werden kann und somit die Gefahr der Kontamination des Polymermaterials mit flüssigem Füllgut an den Siegelpositionen herabgesetzt wird. Vorteilhafterweise weisen die Formwalzen im Bereich der Formwalzenstege Aufrauungen auf. Durch die Aufrauung der Formwalzenstege wird die Haftreibung für die Folienbänder, aus denen die Portionen hergestellt werden, vergrößert.

[0136] Über die Gestalt der Hohlformen in den Formwalzen lassen sich Hohlkörper mit nahezu beliebigen Geometrien herstellen. Eine bevorzugte Vorgabe ist, dass sie eine Spiegelebene aufweisen. Geometrien wie Kugel, Eier, Kuben, Figuren sind im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt.

[0137] Über die Dosiervorrichtung wird eine genau abgemessene Menge des Mittels in den sich ausbildenden Hohlkörper injiziert. Von besonderem Vorteil ist es, wenn der Injektionsstoß von einem Rückhub der Dosiervorrichtung gefolgt wird. Es wird so ein Nachtropfen oder Fadenziehen des Mittels, was wiederum zu einer Kontamination der wasserlöslichen Folie im Bereich der Versiegelungsposition führen kann, vermieden. Von besonderem Vorteil ist, wenn die Folienbänder vor ihrem Reckvorgang durch das Injizieren der Flüssigkeit beziehungsweise durch das Anlegen des Vakuums, wie bereits beim Thermoformverfahren und Blasformverfahren erwähnt, erwärmt werden, um Spannungen innerhalb des Thermoplasten zu erzeugen, die sich im abschließenden Schrumpfschritt zu relaxieren versuchen und daher dem Hohlkörper die besondere Flexibilität und Elastizität verleihen.

[0138] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden mittels des Rotary-Die-Verfahrens befüllte Zwei-Kompartiment-Hohlkörper hergestellt, wie es explizit in der WO 00/28976 beschrieben ist.

[0139] Die befüllten Hohlkörper können aus den Folienbändern ausgestanzt oder ausgeschnitten werden oder werden mehrstöckig dargereicht. Im Falle mehrstöckiger Darreichungsformen sind die Verbindungsstege, wie auch bei den durch das Thermoformverfahren oder Blasformverfahren hergestellten mehrstöckigen Darreichungsformen, vorteilhafterweise mit Perforationen versehen, so daß dem Verbraucher ein Abtrennen einzelner Hohlkörper erleichtert wird.

[0140] In einer weiteren Ausführungsform können die Hohlkörper oder Teile des Hohlkörpers nach einem Spritzgußverfahren ausgebildet werden. Den Spritzgußteilen können nachfolgend durch uni- oder biaxiale Reckung schrumpfende Eigenschaften aufgeprägt werden oder die Spritzgußhohlkörper werden mit schrumpfbaren Materialien, beispielsweise Schrumpffolien, verschlossen.

[0141] Es hat sich bei den vorgenannten Verfahren, insbesondere beim Blasformverfahren, herausgestellt, daß die Bedingungen für das Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials besonders günstig sind, wenn das Ausbilden des Hohlkörpers beziehungsweise das Blasformen des Vorformlings zu einem Hohlkörper unter das hüllende Hohlkörpermaterial mechanisch reckenden Bedingungen, vorzugsweise in mehr als einer Vorzugsrichtung, erfolgt. Weiter bevorzugt ist es, wenn dieser Vorgang definiert abgebrochen wird, vorzugsweise mittels eines exogen im polymeren Thermoplasten induzierten Temperatursprunges, wodurch dieser in den Bereich seiner, bevorzugt unterhalb seiner, Erweichungstemperatur abgekühlt wird.

[0142] Durch das schnelle Abkühlen des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten wird erreicht, daß die dem polymeren Flächengebilde durch die mechanisch reckenden Bedingungen aufgeprägten Spannungen im Thermoplasten „eingefroren“, das heißt fixiert bleiben. Je höher der Umfang der in dem thermoplastischen Flächengebilde verbleibenden eingefrorenen Spannung, desto höher ist auch die Schrumpfbarekeit des Thermoplasten im erfindungswesentlichen Schrumpfschritt. Der exogen induzierte Temperatursprung des Thermoplasten kann dabei beispielsweise durch gekühlte Formwerkzeuge oder Kavitäten, in die der wärmere Thermoplast hineingezogen und/oder geblasen wird, erzielt werden. Vorzugsweise sind die Formwerkzeuge beziehungsweise Kavitäten durch separate Kühlkreisläufe, die thermostatisch gesteuert den erforderlichen Kühlbedingungen angepaßt werden können, ausgestattet. Weiterhin kann der Temperaturgradient auch oder zusätz-

lich durch Kühlgase, die das Ausbilden des Hohlkörpers unterstützen, beispielsweise durch gekühlte Stütz- oder Preßluft während des Blasform- oder Thermoformverfahrens, erreicht werden. Neben vortemperierter Luft bietet sich hier insbesondere der Einsatz inerte Gase, wie beispielsweise Kohlendioxid oder Stickstoff an, da diese Gase zusätzlich gegebenenfalls oxidationsempfindliche Bestandteile des zu umhüllenden Mittels vor der Oxidation durch Luftsauerstoff schützen.

[0143] Die Temperaturdifferenz (ΔT), die der Thermoplast durch den Temperatursprung erfährt, entscheidet mit darüber, inwieweit die dem Polymeren aufgeprägten Spannungen erhalten bleiben.

[0144] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der exogen im polymeren Thermoplasten induzierte, abkühlende Temperatursprung ein ΔT von mindestens 5 °C, bevorzugt mindestens 10 °C, weiter bevorzugt mindestens 15 °C, noch weiter bevorzugt mindestens 30 °C und insbesondere bevorzugt mindestens 50 °C auf.

[0145] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der exogen induzierte Temperatursprung durch das Füllen des Hohlkörpers mit einem Mittel, vorzugsweise einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, erzielt. Bevorzugt wird das Mittel mit einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur, bevorzugt unterhalb der Erweichungstemperatur des wasserlöslichen Thermoplasten und/oder mit einer Temperatur unterhalb von 50 °C, bevorzugt unterhalb 35 °C, weiter bevorzugt unterhalb 25 °C, noch weiter bevorzugt unterhalb 20 °C und insbesondere bevorzugt unterhalb 15 °C abgefüllt.

[0146] Zum Erreichen prall gefüllter, ästhetisch ansprechend aussehender Portionen, hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens vor dem flüssigkeitsdichten Verschließen des Hohlkörpers dem Hohlkörper ein gekühltes Gas zugegeben wird. Gase im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Substanzen, die bei einem Luftdruck von 1 bar einen Siedepunkt unterhalb von 25 °C aufweisen. Vorteilhafterweise weist das gekühlte Gas bei seiner Zugabe in den Hohlkörper eine Temperatur unterhalb von 20 °C, bevorzugt unterhalb von 10 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 0 °C, insbesondere unterhalb von -10 °C, insbesondere bevorzugt unterhalb von -20 °C, vorteilhafterweise unterhalb von -60 °C, beispielsweise -70 °C, -78 °C, -100 °C oder etwa -190 °C vor.

[0147] Der Vorteil gekühlter Gase liegt in ihrer bei Erwärmung und gleichbleibendem Druck auftretenden starken Volumenvergrößerung, was zu einem „Aufpumpen“ der befüllten Hohlkörper führt. Besonders drastisch ist diese Volumenausdehnung dann, wenn die bei 25 °C gasförmigen Substanzen als Feststoffe oder Flüssigkeiten den Hohlkörpern zugegeben wird, was im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt ist. Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit und der wirtschaftlich leichten Zugänglichkeit haben sich verflüssigte Gase, wie beispielsweise flüssiger Stickstoff, Butan, Propan, Argon erwiesen. Als besonders vorteilhaft hat sich jedoch der Einsatz von festem Kohlendioxid, das auch als Trockeneis bekannt ist, erwiesen. Es lässt sich leicht in Form von Pellets mit den anderen Inhaltsstoffen in den ausgeformten Hohlkörper dosieren oder kann auch nach dem Füllen zusätzlich in den Hohlkörper eingebracht werden, worauf als Nachfolgeschritt das flüssigkeitsdichte Schließen des Hohlkörpers folgt. Durch das Erwärmen der Gase auf Raumtemperatur dehnen sich diese aus und bilden pralle, elastische, flüssigkeitsdicht verschlossene Hohlkörper.

[0148] Das die befüllten Hohlkörper umgebende Hüllmaterial aus wasserlöslichen Thermoplasten bildet vorteilhafterweise eine Sperrschicht für die einzusetzenden Gase. Als besonders geeignet haben sich im Rahmen dieser Erfindung die aufgeführten Polyvinylalkohole herausgestellt, die eine hervorragende Sperrschicht für eine Vielzahl von Gasen, insbesondere für Kohlendioxid aufweist.

[0149] Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Gasen, die sich leicht detektieren lassen also so genannten Prüfgasen. Das Entweichen dieser Gase aus dem befüllten Hohlkörper ist, bedingt durch den sich aufbauenden Innendruck beim Erwärmen, ist besonders sicher schnell detektierbar, falls eine Fehlstelle im Hüllkörpermaterial vorliegt. Die Detektion kann beispielsweise in einer Vakuumkammer erfolgen in der zusätzlich gasspezifische Sensoren angebracht sind. Zur Leakedetektion können die verschlossenen und befüllten Hohlkörper beispielsweise durch einen Tunnel mit leichtem Vakuum geführt werden, wo hochempfindliche Detektoren Spuren des Indikatorgases anzeigen. Je nach Detektor bieten sich prinzipiell alle Gase oder Gasgemischungen als Prüfgase an, bevorzugt sind jedoch die Gase ausgewählt aus der Gruppe Edelgase, wie Helium, Neon, Xenon oder Argon, sowie Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Propan, Ethan, Methan, Fluorkohlenwasserstoffe, sowie beliebige Mischungen der vorbenannten Gase. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Kohlendioxid mit Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen. Weiterhin bevorzugt sind Gasgemischungen aus Stickstoff mit Wasserstoff, vorzugsweise mit einem molaren Mischungsverhältnis von Stickstoff : Wasserstoff von größer 1:1, vorzugsweise größer 5:1, besonders bevorzugt größer 8:1 und insbesondere 95:5. Wasserstoffhaltige Prüfgasgemischungen sind aufgrund ihrer hervorragenden Detektierbarkeit erfindungsgemäß bevorzugt. Wasserstoffhaltige Prüfgasdetektoren werden beispielsweise von der Firma Sensitor Technologies, Mülheim, Deutschland unter der Bezeichnung H 2000 vertrieben.

[0150] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens folgt im Anschluß an das flüssigkeitsdichte Verschließen der vorzugsweise blasgeformten Hohlkörper ein zusätzlicher Detektionsschritt auf Leckagen. Insbesondere bei der industriellen Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens

mit einem hohen Produktdurchsatz ist es von Vorteil, die befüllten blasgeformten Hohlkörper direkt nach ihrer Produktion auf Leckagen hin zu überprüfen, um die Kontamination von weiteren befüllten Hohlkörpern, die sich gegebenenfalls in derselben Umverpackung wie der beschädigte befüllte Hohlkörper befinden, zu vermeiden und die Qualitätssicherung zu gewährleisten. Eine rein visuelle Beurteilung der hergestellten Hohlkörper ist zwar prinzipiell möglich, bietet jedoch aus ökonomischer Sicht, insbesondere bei der industriellen Produktion mit hohem Produktdurchsatz, wenig Vorteile, da sehr arbeitsintensiv. Als besonders vorteilhaft haben sich elektronische Detektionssysteme für Leckagen herausgestellt. Ein besonders geeignetes Detektionssystem zur Bestimmung von Leckagen in, insbesondere mit Flüssigkeiten, gefüllten vorzugsweise blasgeformten Hohlkörpern ist der von der Firma Rommelag vertriebene Hochspannungsleckagedetektor (HVLD-Detektor; high voltage leak detector). Die Detektionsmethode beruht auf der elektrischen Leitfähigkeit des Befüllgutes, das von einem nicht oder nur schwach leitenden Polymeren umhüllt ist. Ist eine Leckage vorhanden, so fließt der Entladungsstrom durch die Leckageöffnung in den Hohlkörper hinein und die Detektion dieses Stroms führt zum Ausstoß des beschädigten, befüllten Hohlkörpers. Geeignete Detektoren sind beispielsweise der HVLD 923 und HVLD 924 ex Rommelag.

[0151] In einer bevorzugten Ausführungsform lässt sich, insbesondere mittels Blasformen, mindestens ein Hohlkörperbereich und/oder Kompartimentbereich mit wenigstens einer äußeren Oberfläche von zwischen 0,01 mm² und 10 cm² erzeugen, wobei die Wandstärke dieser Fläche, um eine schnellere Auflösung in einer wässrigen Lösung zu gewährleisten, geringer als die Wandstärke der angrenzenden Fläche ist. Ohne auf bestimmte Wandstärken beschränkt zu sein, liegen die Wandstärken dieser äußeren Oberflächenbereiche vorzugsweise unterhalb 80 µm, weiter bevorzugt unterhalb 60 µm, noch weiter bevorzugt unterhalb 50 µm, insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 µm.

[0152] Vorteilhafterweise erfolgt das Erzeugen der Bereiche mit geringerer Wandstärke durch Aufprägen von Informationen, wie Eichstriche, Anwendungshinweise, Gefahrensymbole, Marken, Gewicht, Füllmenge, Verfallsdatum, Bilder, besonders bevorzugt durch Aufprägen eines Logos.

[0153] Die vorzugsweise mittels Blasformung ausgebildete Wandstärke des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente sollte so ausgebildet sein, dass das in dem Hohlkörper und/oder in den Kompartimenten enthaltene Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel, in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von ≤ 5 min, vorzugsweise innerhalb von ≤ 3 min, bevorzugt innerhalb von ≤ 1 min, teilweise oder vollständig freigesetzt wird.

[0154] Zur Bestimmung der Freisetzungzeit wurden die Hohlkörper mit und ohne Kompartiment in 10 Liter bewegtes Wasser, Rührerdrehzahl ≥ 60 U/min, gegeben, wobei das Wasser auf 90 °C, vorzugsweise auf 60 °C, weiter bevorzugt auf 40 °C, noch weiter bevorzugt auf 30 °C und insbesondere bevorzugt auf 20 °C temperiert wird. Weiter bevorzugt wird die Freisetzungzeit direkt in der wässrigen Anwendungsflotte mindestens einer marktgängigen Wasch- und/oder Geschirrspülmaschine ermittelt.

[0155] Das bei Bildung, vorzugsweise durch Blasformung, des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, insbesondere Derivate des Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Cellulose und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere, wobei Polyvinylalkohol und teilhydrolysiertes Polyvinylacetat besonders bevorzugt ist.

[0156] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol[®] ex Clariant (aufgegangen in die Kuraray Specialities Europe KSE). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol[®] 3-83, Mowiol[®] 4-88, Mowiol[®] 5-88, Mowiol[®] 8-88 sowie L648, L734, Mowiflex LPTC 221 ex Clariant/KSE sowie die Compounds der Firma Texas Polymers wie beispielsweise Vinex 2034.

[0157] Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol [®] 205	88	15 – 27	230
Vinex [®] 2019	88	15 – 27	170
Vinex [®] 2144	88	44 - 65	205
Vinex [®] 1025	99	15 – 27	170
Vinex [®] 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer [®] 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer [®] LL02	41 - 51	17.700	100

[0158] Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL[®] 51-05, 52-22,

50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

[0159] Das bei der Bildung, vorzugsweise durch Blasformung, des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen.

[0160] Bevorzugt ist, wenn das zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast ein Polyvinylacetat umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol %, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0161] Weiter bevorzugt ist, dass das zur Bildung, vorzugsweise durch Blasformung, des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen mittleres Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.

[0162] Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole, die eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen, besonders bevorzugt mit einem Verteilungsverhältnis von d₁₀:d₅₀ > 0,66.

[0163] In einer weiteren Ausführungsform, umfasst das zur Ausbildung des Hohlkörpers verwendete Material die wasserlöslichen polymeren Thermoplasten in Mengen von mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Hohlkörpermaterials.

[0164] Zur Erleichterung ihrer Herstellung, insbesondere bezüglich ihrer Herstellung durch Blasformen, können die Hohlkörper Plastifizierungsmittel, d.h. Weichmacher, enthalten. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn als Material für die Hohlkörper Polyvinylalkohol oder partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat gewählt wurden. Als Plastifizierungsmittel haben sich insbesondere Glycerin, Triethanolamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylen- oder Dipropylenglycol, Diethanolamin und Methyldiethylamin bewährt. Je nach Menge und Art der Weichmacher können die Oberflächen der verarbeiteten wasserlöslichen polymeren Thermoplasten dem Verbraucher jedoch einen haptischen Eindruck der „Klebrigkeit“ vermitteln. Aufgrund ihrer hervorragenden weichmachenden Wirkung und der verminderten Klebrigkeit der Oberflächen der erfindungsgemäß hergestellten Hohlkörper enthalten die wasserlöslichen, polymeren Thermoplasten in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Weichmacher Mono-, Di-, oder Triglyceride, vorzugsweise Mono-, Di-, oder Triglyceride, die mindestens mit einem C₆-C₃₀-Fettsäurerest verknüpft sind, besonders bevorzugt die, die mindestens mit einem C₁₂-C₂₄-Fettsäurerest verknüpft sind, insbesondere Glycerinmonostearat oder Glycerinmonooleat.

[0165] Vorteilhaft ist, wenn der wasserlösliche polymere Thermoplast Weichmacher in Mengen von mindestens > 0 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens > 1 Gew.-%, weiter bevorzugt von ≥ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 20 Gew.% und insbesondere von ≥ 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Hohlkörpermaterials, enthält.

[0166] Der flexible, vorzugsweise elastische, wasserlösliche Hohlkörper kann Flanschteile aufweisen und gegebenenfalls durch Formschluß und/oder Materialschluß, vorzugsweise durch Verschweißung mit wenigstens einer weiteren Hohlform verbunden und/oder verschlossen werden.

[0167] Es ist bevorzugt, wenn man, insbesondere bei den nach dem Blasformverfahren hergestellten Hohlkörpern, wenigstens eine Wandung des Hohlkörpers und/oder wenigstens eine Wandung wenigstens eines Kompartiments mehrschichtig ausbildet.

[0168] Es ist außerdem bevorzugt, wenn man, insbesondere bei den nach dem Blasformverfahren hergestellten Hohlkörpern, wenigstens zwei Schichten der Wandung des Hohlkörpers und/oder wenigstens zwei Schichten wenigstens eines Kompartiments so ausgestaltet, das ein Zwischenraum zwischen den Schichten ausgebildet wird.

[0169] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion einen flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper aus einer wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitung ganz oder teilweise umgebenden Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Pflegebedingungen desintegrierbaren, vorzugsweise blasgeformten, Material mit wenigstens einem Kompartiment, wobei das/die Kompartimente) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) enthält/enthalten.

[0170] In der genannten Ausführungsform umfaßt der eine Hohlkörper wenigstens ein Kompartiment, also eine Kammer, in seinem Innern. Eine derartige Kammer oder ein derartiges Kompartiment ist ein im Regelfall durch Wände (bei nur einem Kompartiment sind dies die Wände des Hohlkörpers) begrenzter Raum. Innerhalb der Wände des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers gemäß der Erfindung können sich jedoch auch mehrere Räume befinden. Diese können entweder dadurch gebildet sein, dass einzelne Räume durch

Wände voneinander abgegrenzt sind, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „Kompartimentierungs-Einrichtungen“ bezeichnet werden und die gleiche oder verschiedene waschaktive, pflegeaktive und/oder reinigungsaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennen, oder dass verschiedene waschaktive, pflegeaktive oder reinigungsaktive Komponenten oder Zusammensetzungen direkt aneinander grenzen, aber sich nicht miteinander vermischen. In einem solchen Fall sind quasi die Grenzflächen (Phasen-Grenzflächen) der aneinandergrenzenden Komponenten oder Zusammensetzungen die Kompartimentierungs-Einrichtungen. Die Kammer oder das Kompartiment wird ganz oder teilweise, vorteilhafterweise ganz, umgeben von der Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegebedingungen desintegrierbaren, vorzugsweise blasgeformten, Material, das die Wand des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers bildet. In dem Kompartiment bzw. in der Kammer ist/sind eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) enthalten. In den meisten Ausführungsformen der Erfindung enthält ein Kompartiment in vorteilhafter Weise mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen; denkbar ist jedoch auch der Fall der Gegenwart nur einer derartigen Zubereitung in einem Kompartiment bzw. in einer Kammer.

[0171] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Hohlkörper in seinem Innern mehrere Kompartimente bzw. Kammern, die jeweils eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) enthalten. Beispiele hierfür sind quaderförmige oder trochoidförmige, insbesondere kugelförmige flexible, vorzugsweise elastische, Hohlkörper, die zwei, drei oder vier oder sogar mehr Kompartimente aufweisen, die jeweils eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) enthalten. Ein großer Vorteil dieser Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die verschiedenen waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitungen so auf die Kompartimente verteilt werden können, wie es für die speziellen Anforderungen am besten ist. So können Komponenten, die sich gegenseitig in Ihrer Wirksamkeit nachteilig beeinträchtigen (beispielsweise Enzyme, Alkali, Bleiche usw.) oder sich sonst – beispielsweise aufgrund des Aggregatstandes – miteinander vermischen würden, beispielsweise feste und flüssige Komponenten, räumlich voneinander getrennt werden. Andererseits ist es möglich, Komponenten, die optimalerweise zu verschiedenen Zeitpunkten des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs in die jeweilige Flotte freigesetzt werden sollten, räumlich voneinander zu trennen und jeweils zum optimalen Zeitpunkt in die Flotte zu geben.

[0172] Die Größe und Form der einzelnen Kompartimente innerhalb eines flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers ist nicht kritisch und kann weitgehend auf die Notwendigkeiten des Einzelfalls abgestellt werden. So können für bestimmte waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen oder Mischungen daraus, die in größerer Menge zugegen sind, größere Kompartimente vorgesehen werden als für Zubereitungen, die nur in kleiner Menge zugegen sind. In anderen, mit Vorteil einsetzbaren Ausführungsformen der Erfindung können Mischungen bestimmter Zubereitungen, die zu Beginn des Wasch- Reinigungs- oder Pflegegangs vorgesehen werden und in bestimmten Mengen zugegen sind, von anderen oder in anderen Mengen benötigten Komponenten räumlich getrennt werden und in Kompartimenten anderer Größe angeordnet werden.

[0173] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform eines flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers mit wenigstens einem, vorzugsweise mehreren Kompartiment(en), die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion enthaltenen, werden zwei oder mehrere, eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) enthaltende Kompartimente von dem Hohlkörper umfaßt, die einander umschließend angeordnet sind. Die Kompartimente mit der/den waschaktiven, reinigungsaktiven und/oder pflegeaktiven Zubereitungen) sind also in dem Hohlkörper nicht nebeneinander oder über-/untereinander angeordnet, sondern einander umschließend, beispielsweise mehr oder weniger konzentrisch („Zwiebelmodell“) oder mehr oder weniger koaxial („Mehrschichtenstab-Modell“) oder derart, dass das innerste Kompartiment vollständig von dem nächst äußeren umgeben wird, dieses gegebenenfalls wieder vollständig von dem darauf folgenden usw.. In einem solchen Fall können die waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Substanzen auf die Kompartimente so verteilt sein, dass die im Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgang als erstes benötigten Komponenten in dem am weitesten außen liegenden Kompartiment enthalten sind, das als erstes dem Zutritt von Wasser oder Flotte ausgesetzt ist, während (eine) später benötigte Komponente(n) in (einem) weiter innen liegenden Kompartiment(en) angeordnet ist/sind und vor dem Zutritt von Wasser durch die weiter außen liegenden Kompartimente geschützt wird/werden. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist es nicht erforderlich, dass die innen liegenden Kompartimente vollständig von den äußeren umschlossen sind; ein teilweiser Umschluß liegt ebenfalls im Bereich der vorliegenden Erfindung.

[0174] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung wenigstens einen eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion enthaltenden flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper, wobei die Wandung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive und/oder pflegeaktive Zubereitung umfasst, die unter Wasch-, Reinigungs- oder Pflegebedingungen desintegrierbar ist. Bevorzugt ist, wenn die zur Herstellung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente und/oder des Vorformling verwendete Material, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen

Thermoplast, bereits waschaktive, reinigungsaktive und/oder pflegeaktive Zubereitung umfasst, das unter Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegebedingungen desintegrierbar ist.

[0175] Dabei können die Größe, Form und Anordnungen des/der Kompartimente) und der wenigstens einen waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung genauso gestaltet sein, wie im Rahmen der oben beschriebenen Ausführungsformen, d.h. es können in einem flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper ein oder mehrere Kompartimente beliebiger Form und Größe mit je einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitungen) angeordnet sein. Im vorliegenden Fall sind jedoch mehrere derartiger flexibler, vorzugsweise elastischer, Hohlkörper gemeinsam zugegen.

[0176] Dabei entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, wenn die zwei oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper aus mehreren unterschiedlichen Materialien oder (gegebenenfalls ähnlichen) Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen, die – mit besonderem Vorteil – unter Wasch-, Reinigungs- oder Pflegebedingungen desintegrierbar sind. Derartige Materialien des/der Hohlkörpers) schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf ein oder mehrere wasserlösliches) Polymer(e), bevorzugt ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL).

[0177] In einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn der/die flexibel(en), vorzugsweise elastisch(en), Hohlkörper ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.

[0178] Mit besonderem Vorteil kann/können ein oder mehrere Material(ien) aus der folgenden beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Aufzählung genannt werden:

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

C1-C24-Carbonsäuren in Gegenwart von Polyethern eines mittleren Molekulargewichts von mindestens 300 (Zahlenmittel), beispielsweise durch die radikalische Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Polyethylenglycolen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100000, vorzugsweise einem Molekulargewicht von 1000 bis 50000, und Hydrolyse von 20 bis 100 Mol-% der Vinylacetateinheiten der Pffropfpolymerie, wie in der WO 02/31096 A1 offenbart.

[0179] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die zwei oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Materialien bestehen, die beispielsweise aus den oben aufgezählten Materialien gewählt sein können, jedoch auch andere Materialien umfassen können. Mit besonderem Vorteil können im Fall der Präsenz mehrerer flexibler, vorzugsweise elastischer, Hohlkörper die Wände (= Wandungen) dieser Hohlkörper aus zwei oder mehreren ähnlichen Materialien, beispielsweise Materialien aus den gleichen Monomerbausteinen, jedoch Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften, bestehen. Beispiele hierfür können ähnliche Materialien mit unterschiedlichem Molekulargewicht (und damit unterschiedlicher Löslichkeit), PVAL-Materialien mit unterschiedlichem Acetalisierungsgrad (und damit unterschiedlicher Löslichkeit bzw. unterschiedlicher Lösungstemperatur in Wasser), Materialien mit unterschiedlichem Anteil an aufgepfropften Co-Monomeren o. ä. sein.

[0180] Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, dass in dem Fall, in dem mehrere flexible, vorzugsweise elastische, Hohlkörper zugegen sind, diese flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper unterschiedliche geometrische Form aufweisen. Dies kann in vorteilhafter Weise zu unterschiedlichem Löseverhalten oder unterschiedlicher Kinetik der Freisetzung der in dem/den Kompartiment(en) der Hohlkörper enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion führen.

[0181] Weiter bevorzugt ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen, in der die zwei oder mehreren flexible, vorzugsweise elastische, Hohlkörper einen – besonders bevorzugt, jedoch nicht zwingend lösbaren – Verbund bilden. Ein Verbund aus zweien oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpern kann mit besonderem Vorteil verwendet werden, wenn entweder Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen unterschiedlicher Zusammensetzung dosiert werden sollen (z. B. Vollwaschmittel und Buntwaschmittel; in letzteren sind beispielsweise bleichende Komponenten nicht oder nicht in derselben Konzentration erwünscht wie in ersteren; der Bleiche enthaltende Hohlkörper könnte dann vom Anwender entfernt werden, wenn bunte Wäsche gewaschen werden soll) oder wenn – beispielsweise für kleine Wäschemengen oder Geschirrmengen – nur eine Teildosis der in flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpern enthaltenen Waschmittel- oder Pflegemittel-Portion verwendet werden soll. Besonders bevorzugt könnte ein solcher Verbund durch Verkleben, Verschmelzen, Verschweißen oder Verklammern der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper hergestellt werden; ein mechanisches Verklammern erlaubt auch das leichte Lösen des Verbunds. In besonders bevorzugten Ausführungsformen sind derartige Verbund-Hohlkörper in wässriger Umgebung wieder voneinander lösbar, beispielsweise durch Verwendung eines wasserlöslichen Klebers; dadurch könnte sichergestellt werden, dass ein im automatischen Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgang verwendeter Verbund vollständig aufgelöst und mit der Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte aus der Maschine abgezogen wird.

[0182] Für die Materialien, aus denen die Einrichtungen zum Kompartimentieren bestehen, gelten die obigen Angaben zu den Materialien der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper entsprechend. Im Hinblick auf eine zuverlässige und einfache Herstellungsweise bestehen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Kompartimentierungs-Einrichtungen innerhalb der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper aus denselben Materialien wie die Hohlkörper selbst. Dies erlaubt die einstückige Herstellung in einem Verfahrensschritt und macht das Herstellungsverfahren besonders wirtschaftlich.

[0183] Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, die Materialien der Einrichtungen zum Kompartimentieren unabhängig von den Materialien der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper auszuwählen. Dies hat den Vorteil, dass besonderen Erfordernissen bei den Eigenschaften, beispielsweise bei der Wasserlöslichkeit, der Kompartimentierungs-Einrichtungen Rechnung getragen werden kann.

[0184] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist/sind die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) eine (oder mehrere) eine Aktivitätsminderung wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung inhibierende Einrichtung(en). Beispiele hierfür sind alle die Fälle, in denen Komponenten waschaktiver, reinigungsaktiver oder pflegeaktiver Zubereitungen unter Berücksichtigung einer gegenseitigen Beeinträchtigung ihrer Aktivität räumlich voneinander getrennt werden. Die Kompartimentierungs-Einrichtungen sollten dann Eigenschaften haben, die diesen Erfordernissen Rechnung tragen, beispielsweise im wesentlichen undurchlässig für Wasserdampf sein, um Bleichmittel frei von Feuchtigkeit zu halten, oder sollten säure- oder alkalifrei sein, um Enzyme vor vorzeitigem Zerfall zu schützen. Eine derartige Inhibierung einer Aktivitätsminderung trägt nicht nur direkt zu einer besseren Aktivität der jeweiligen geschützten Komponente bei, sondern erlaubt auch, die Mengen an derartigen Komponenten zu verringern, da ein Überschuss in Erwartung des sonst üblichen Aktivitätsverlusts nicht mehr erforderlich ist.

[0185] In anderen erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsformen ist/sind die Kompartimen-

tierungs-Einrichtung(en) (eine) die Qualität und/oder Quantität der Freisetzung von Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung bestimmende Einrichtung(en). Es können in den Fällen, in denen die Kompartimentierungs-Einrichtungen eine derartige Funktion haben, in vorteilhafter Weise entweder Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegevorgangs in die Flotte abgegeben werden (qualitative Steuerung), oder es können unterschiedliche Mengen bestimmter (qualitativ gleicher) Zubereitungen in die Flotte abgegeben werden (quantitative Steuerung).

[0186] Im erstgenannten Fall weist ein flexibler, vorzugsweise elastischer, Hohlkörper beispielsweise mehrere Kompartimente auf, deren Wände eine unterschiedliche Löslichkeit (bzw. Temperatur des Lösens) in Wasser bzw. in der Flotte haben. Die Kompartimente enthalten (wasch-, reinigungs-, Pflege-) aktive Komponenten für den ersten, zweiten und gegebenenfalls weitere (Wasch-, Reinigungs-, Pflege-) Gänge, die unterschiedliche Zusammensetzungen haben, und setzen diese zu unterschiedlichen Zeiten bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs frei.

[0187] Im zweitgenannten beispielhaften Fall können die flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper – nur beispielsweise – Wände und Kompartimentierungs-Einrichtungen aufweisen, in die Materialien eingearbeitet sind, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen oder unter unterschiedlichen anderen Randbedingungen lösen. Beispielsweise bilden sich in den Kompartiment-Wänden zuerst kleine Löcher, die einen nur schwachen Stoffaustausch zwischen einzelnen Kompartimenten und der Außenumgebung gestalten und damit nur kleine Mengen einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung in die Flotte abgeben; unter anderen, später einstellbaren Bedingungen werden die Löcher oder Poren vergrößert, weil sich bei anderen Bedingungen lösliche Wand-Komponenten lösen; durch die größeren Löcher können größere Stoffmengen zwischen dem Innern des/der Kompartiment(e) und der Außenumgebung (d. h. der Flotte) ausgetauscht werden und damit die gewünschten höheren Konzentrationen der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung in der Flotte eingestellt werden.

[0188] Mögliche „Schalter“ der Freisetzung der Komponenten durch die Kompartimentierungseinrichtungen sind in besonders bevorzugten Ausführungsformen physikochemische Parameter, die die Desintegration der Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder der Wände der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper bewirken bzw. steuern. Beispiele hierfür, die jedoch nicht als Beschränkung verstanden werden sollten, sind

- die Zeit, d. h. der Ablauf einer bestimmten Zeit, in der die Wände der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper und/oder die Kompartimentierungs-Einrichtungen mit einem bestimmten Medium, beispielsweise mit einer wässrigen Flotte, in Kontakt stehen, wobei eine zuverlässige Zeitsteuerung eine lineare Lösungskinetik voraussetzt;
- die Temperatur, d. h. das Erreichen eines bestimmten Temperaturwertes im Verlauf des Temperaturprofils des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs; die Steuerung über die Temperatur stellt insbesondere bei Geschirrpflegemitteln wegen der mit jeder Stufe des Pflegevorgangs steigenden Temperatur eine zuverlässige und damit bevorzugte Ausführungsform dar;
- der pH-Wert, d. h. die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes im Verlauf eines Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs durch Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung oder das Verlassen eines bestimmten pH-Wertes nach Zerfall einer den pH-Wert beeinflussenden oder bestimmenden Komponente;
- die Ionenstärke;
- die mechanische Stabilität, welche – in Abhängigkeit von der Zeit, von der Temperatur oder von anderen Parametern – ein die Desintegration bestimmender Faktor sein kann;
- die Permeabilität für eine bestimmte – vornehmlich gasförmige oder flüssige – Komponente; und dergleichen.

[0189] Die vorgenannten Parameter stellen nur Beispiele dar, die die Erfindung nicht beschränken sollen.

[0190] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist/sind die Kompartimentierungs-Einrichtungen) (eine) die Aktivität wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung steuernde Einrichtung(en). Diese Ausführungsform kommt insbesondere in solchen Fällen zum Tragen, in denen es erforderlich ist, dass die Freisetzung eines oder mehrere Wirkstoffe eine waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung mit einer vorgegebenen Kinetik in die Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte erfolgt. Ein besonderes Beispiel ist eine sogenannte „controlled release“-Freisetzung, die sich nach den oben angegebenen Parametern über die Eigenschaften der Wand des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers und/oder der Kompartimentierungs-Einrichtungen steuern läßt. Auf diesem Weg kann ein zerstörerischer Einfluß der Flotte oder allein des Wassers auf die aktive Substanz verringert und die Substanz über eine längere Zeit aktiv in die Flotte freigesetzt werden.

[0191] Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, dass eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtungen) einen Teil oder die Gesamtmenge wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung enthält/enthalten. Mit beson-

derem Vorteil kann dies dadurch erreicht werden, dass eine oder mehrere Komponente(n) wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung in das Material der Kompartimentierungs-Einrichtung eingearbeitet wird/werden. Beispiele für derartige Substanzen wurden bereits oben im Zusammenhang mit dem den/die flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper bildenden Material genannt und umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Komponenten, die in relativ kleinen Mengen in den Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen enthalten sind und sich daher relativ schlecht in große Massenansätze waschaktiver, reinigungsaktiver oder pflegeaktiver Zubereitungen einarbeiten lassen. Eine sehr einfache Einarbeitung gelingt in die Materialien der Kompartimentierungs-Einrichtungen, und aus diesen gelingt auch eine zuverlässige, steuerbare Freisetzung im Verlauf des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs. Durch geeignete Wahl der Materialien kann auch die Freisetzung mit „controlled release“-Kinetik erfolgen.

[0192] Eine weitere, ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtungen) zum Teil oder insgesamt aus wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung bestehen. Dies ist deswegen bevorzugt, weil damit die Kompartimentierungs-Einrichtung nicht nur eine die Kinetik der Freisetzung beeinflussende oder sogar steuernde Komponente der Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion gemäß der Erfindung ist, sondern gleichzeitig auch noch als Komponente an dem Erfolg des Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgangs beteiligt ist. Aufgrund der großen Auswahl an zur Verfügung stehenden Materialien gibt es für diese Ausführungsform zahlreiche Beispiele; besonders bevorzugt sind Kompartimentierungs-Einrichtungen, die aus (Meth-)Acrylsäure und ihre Derivate (Salze, Ester) umfassenden Polymeren bestehen oder diese umfassen.

[0193] Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht/bestehen die Kompartimentierungs-Einrichtungen) aus einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung oder einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitungen. Dies kann in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beispielsweise dann der Fall sein, wenn waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen mittels geeigneter Maßnahmen, beispielsweise durch Coextrudieren in der Blasformmasse verarbeitet werden, aus der über einen Vorformling dann der Hohlkörper mit und ohne Kompartimente blasgeformt wird. In diesen Fällen können aktivitätsmindernde oder in sonstiger Weise nachteilige Einflüsse der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitungen aufeinander minimiert oder gar ausgeschlossen werden. Dabei besteht die Möglichkeit, dass entweder einzelne Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung unter Ausbildung aneinandergrenzender Grenzflächen vereinigt werden oder dass waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen, die Mischungen mehrerer Komponenten sind, unter Ausbildung von Grenzflächen vereinigt werden. Beides kann im Rahmen der erfindungsgemäßen flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper zu Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften führen, beispielsweise mit guter Lösekinetik der Komponenten in den wässrigen Flotten.

[0194] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einer in einem oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion, in der der flexible, vorzugsweise elastische, Hohlkörper aus einem n begrenzende Flächen aufweisenden, nicht kugelförmigen Hohlkörper besteht, von denen eine Fläche die Funktion eines „Deckels“ übernimmt, der zum Abschluß eines Verfahrens zum Herstellen der Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen gemäß der Erfindung, d.h. nach Befüllen des/der Kompartimente(s) im Innern des Hohlkörpers mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung(en), unter Schließen des Hohlkörpers aufgebracht wird. Der „Deckel“ besteht besonders bevorzugt aus einem Material mit steuerbarer Wasserlöslichkeit und kann mit dem restlichen Hohlkörper unter Verkleben, beispielsweise mit einem wasserlöslichen Kleber, Verschmelzen, Verschweißen oder einem an sich bekannten anderen Verfahren zum Verbinden von Materialien verbunden werden. Diese Ausführungsform ist für das Herstellen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen besonders vorteilhaft, da ein schrittweises Befüllen des/der Kompartimente mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung möglich ist und die Handhabung bei der späteren Verwendung zu optimalen Ergebnissen führt, insbesondere zu einer zuverlässigen Steuerung des Zutritts von Wasser bzw. wässriger Flotte zum Innern des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers bzw. des Austritts von waschaktiver, reinigungsaktiver oder pflegeaktiver Zubereitung aus dem Innern des vorzugsweise blasgeformten Hohlkörpers.

[0195] Erfindungsgemäß enthalten der/die Hohlkörper und/oder die Kompartimente abgemessene Mengen, d.h. Portionen, vorzugsweise wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver, reinigungsaktiver oder pflegender Zubereitungen. Dabei ist es möglich, dass die Portionen nur waschaktive, reinigungsaktive oder pflegende Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, dass mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive, reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen un-

terschiedlicher Zusammensetzung in den Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder pflegeaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, dass die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepasst sind, die die Waschmittel, Reinigungsmittel und/oder Pflegemittel-Teilportionen im Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegevorgang zu erfüllen haben.

[0196] Unter dem Begriff „waschaktive bzw. reinigungsaktive bzw. pflegeaktive Zubereitung“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegevorgang relevanten Substanzen verstanden. Bei Wasch- und Reinigungsmittel sind dies in erster Linie die eigentlichen Wasch- und/oder Reinigungsstoffe mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne dass der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

[0197] Es werden unter dem Begriff „waschaktive bzw. reinigungsaktive Zubereitungen“ jedoch auch Waschhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel einschließlich Spülhilfsmittel verstanden. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soll Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen (einschließlich Geschirr) entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel, Färbemittel und Entfärbemittel. Auch Pflegemittel, wie Wäsche-Behandlungsmittel, insbesondere Weichspüler bzw. Geschirr-Pflegemittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive bzw. als reinigungsaktive bzw. als pflegeaktive Zubereitungen betrachtet.

[0198] Erfindungsgemäß sind die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen in einem oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper(n) und/oder einem oder mehreren Kompartiment enthalten. Die genaue Form des Hohlkörpers ist in diesem Zusammenhang genauso wenig kritisch wie dessen Größe; einzige Vorgabe ist diesbezüglich, dass Form und Größe in Übereinstimmung mit der späteren Verwendung stehen, also einer Verwendung in einem Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegeverfahren, insbesondere in üblichen Waschmaschinen oder Spülmaschinen. Denkbar sind Hohlkörper in Kugel-, Ellipsoid-, Würfel-, Quader-, Trapezoid-, Kegel- oder Pyramiden- oder Trochoidform; quader- oder trochoidförmige Hohlkörper haben sich erfindungsgemäß bestens bewährt und können daher mit Vorteil verwendet werden. Am meisten bevorzugt sind kugelförmige Hohlkörper, insbesondere Kugeln.

[0199] Die Größe der Hohlkörper ist in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung derart, dass die Hohlkörper in die Einspülkammer einer handelsüblichen Waschmaschine oder Geschirrspülmaschine, in der Wäsche mitlaufende Netze oder Säcke o. ä. eingegeben werden können. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen überschreiten eine Länge (längste Achse) von 10 cm nicht, während die Größen der Breite und der Höhe deutlich niedriger liegen, beispielsweise bei 1 bis 5 cm.

[0200] Üblicherweise werden jedoch die mit Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemitteln befüllten erfindungsgemäßen Hohlkörper direkt mit der Wäsche in die Waschtrommel eines Waschautomaten gegeben.

[0201] Besonders bevorzugt ist, wenn das in dem Hohlkörper und/oder den Kompartimenten enthaltende Wasch- und/oder Reinigungsmittel als waschaktive Substanzen Aniontenside und/oder Niotenside umfasst. Noch bevorzugter ist, wenn das in dem Hohlkörper und/oder den Kompartimenten enthaltende Wasch- und/oder Reinigungsmittel frei von Kationentensid und/oder Amphotensiden ist.

[0202] Die Hohlkörper und/oder Kompartimente des Hohlkörpers, welche wasch-, reinigungs- und/oder pflegeaktive Zubereitung enthalten, können miteinander zur erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion verbunden werden. Hierbei ist man erfindungsgemäß nicht daran gebunden, lediglich zwei Kompartimente zu verbinden. Vielmehr ist es auch möglich, weitere Kompartimente und/oder Hohlkörper, welche wasch-, reinigungs- und/oder pflegeaktive Zubereitung in weiteren Kompartimenten enthalten, anzufügen. Aus Gründen der Verfahrensökonomie sind hierbei Kompartimente und/oder Hohlkörper bevorzugt, welche ebene Verbindungsflächen aufweisen. Selbstverständlich ist man nicht daran gebunden, nur befüllte Hohlkörper mit und/ohne Kompartimente miteinander zur erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion zu verbinden. Es ist vielmehr auch möglich und bevorzugt, Hohlkörper, welche wasch-, reinigungs- oder pflegeaktive Zubereitung in den Kompartimenten (A) bzw. (B) enthalten, mit weiteren wasch-, reinigungs- und/oder pflegeaktiven Zubereitungen enthaltenden, vorzugsweise blasgeformten, Kompartimenten und/oder Hohlkörpern zu verbinden. Hier hat sich insbesondere das Verbinden von, vorzugsweise blasgeformten, Hohlkörpern mit Tabletten als besonders vorteilhaft erwiesen. Die jeweiligen Kompartimente des wasserlöslichen Hohlkörpers können mit einem unterschiedlichen Gehalt und/oder einer unterschiedlichen Zusammensetzung an wasch-, reinigungs- und/oder pflegeaktiven Substanzen befüllt

werden.

[0203] Die vorzugsweise mittels Blasformen hergestellten Mittel, insbesondere Wasch-, Pflege und/oder Reinigungsmittel, enthaltenden wasserlöslichen Hohlkörper weisen 2 bis 40 Kompartimente, bevorzugt 2 bis 4, weiter bevorzugt 2 bis 3 Kompartimente, auf.

[0204] Bevorzugt ist, wenn der Gehalt an Anionentensid von zwischen 3 Gew. % – 40 Gew.-%, und der Gehalt an Niotensid von zwischen 15 Gew.-% – 65 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgewichtsanteil des in dem Hohlkörper enthaltenen Wasch- und/oder Reinigungsmittel, ausmacht, wobei der Gehalt an Anionentensid und Niotensid insgesamt ≤ 100 Gew.-% ist.

[0205] Die in dem blasgeformte Hohlkörper und/oder den jeweiligen Kompartimenten -, als waschaktive, reinigungsaktive, pflegeaktive Substanzen können kationische Tenside, amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler und/oder Klarspüler umfassen.

[0206] Es ist aber auch erfindungsgemäß vorgesehen, das der, vorzugsweise blasgeformte, wasserlösliche Hohlkörper und/oder wenigstens ein Kompartiment Mittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Lebensmittel, Waschmittel, Reinigungsmittel, Pflegemittel, Kosmetika, Haartärbemittel, Agrochemikalien, Düngemittel, Baustoffe und/oder Klebstoff.

[0207] Die erfindungsgemäßen Hohlkörper mit und ohne Kompartimente können insbesondere für Agrochemikalien, wie Dünge- und Pflanzenschutzmittel, Nahrungsmitteln und Nahrungszusatzstoffe, Tierfuttermittel, Pharmazeutika, Farb- und Duftstoffe und/oder dergleichen eingesetzt werden.

[0208] Der, vorzugsweise blasgeformte, wasserlösliche Hohlkörper und/oder dessen Kompartimente können praktisch jedes denkbare Mittel enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel zum Befüllen des Hohlkörpers ein wässriges Wasch- und/oder Reinigungs- und/oder Textilpflegemittel ist mit einem Wassergehalt oberhalb von 3 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 6 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt oberhalb von 16 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0209] Eine weitere Voraussetzung ist, muss aber nicht zwingend sein, dass der Hohlkörper zwecks Freisetzung in einem wässrigen Milieu eingesetzt wird. Dies kann, muss aber nicht, beschränkend für die Auswahl der Mittel sein, die erfindungsgemäß verwendbar sind.

[0210] Bevorzugt ist, wenn wenigstens ein Enzym-haltiges Kompartiment frei von Bleichmittel und/oder wenigstens ein Bleichmittel-haltiges Kompartiment frei von Enzym ist.

[0211] Vorteilhaft ist, wenn man die Wandstärke des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente vorzugsweise mittels Blasformen so ausbildet, dass die in wenigstens einem Hohlkörper und/oder in wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Enzyme zeitlich zumindest teilweise oder vollständig vor dem in dem oder wenigstens einem anderen Kompartiment enthaltenen Bleichmittel in die wässrige Anwendungsflotte freigesetzt werden.

[0212] Die Wandstärke des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente kann, vorzugsweise mittels Blasformen, so ausbildet werden, dass die in dem Hohlkörper und/oder in wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Enzyme zeitlich zumindest teilweise oder vollständig ≥ 60 s, vorzugsweise ≥ 120 s, weiter bevorzugt ≥ 240 s und am meisten bevorzugt ≥ 360 s vor dem in dem oder wenigstens einem anderen Kompartiment enthaltenen Bleichmittel in die wässrige Anwendungsflotte freigesetzt werden.

[0213] Dem, vorzugsweise mittels Blasformung, erzeugten Hohlkörper mit und ohne Kompartimente kann das Mittel, insbesondere Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, in fester Form, flüssiger Form und/oder Gelform, vorzugsweise in Form von Partikeln, Suspensionen, Emulsionen, einer homogenen Lösungen, Pasten und/oder in Form durchsichtiger Lösungen, zusetzt, wobei der wässrige Anteil der Rezeptur optional bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 50 Gew. %, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel liegt.

[0214] Der, vorzugsweise mittels Blasformung, erzeugte erfindungsgemäße Hohlkörper und/oder die Kompartimente) können ein mehrphasiges Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel enthalten, vorzugsweise ein temporäres Zwei- oder Dreiphasengemisch, welches beim Stehenlassen separate Phasen ausbildet und sich durch schütteln temporär, reversibel, in eine Phase, beispielsweise in eine Emulsion, Suspension oder Dispersion überführen lässt.

[0215] Das mehrphasige Mittel kann insbesondere ein Wasch-, Pflege und/oder Reinigungsmittel sein, welches bevorzugt wenigstens eine wässrige und/oder nichtwässrige Phase umfaßt, wobei bevorzugt wenigstens eine nichtwässrige Phase flüssig oder festförmig und besonders bevorzugt wenigstens eine wässrige Phase gelförmig ist.

[0216] Der vorzugsweise mittels Blasformen erfindungsgemäß hergestellte Hohlkörper und/oder die Kompartimente können zu 20 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 99 %, besonders bevorzugt zu 40 bis 98 % und insbesondere zu 50 bis 95 % ihres Volumens mit Mittel, insbesondere Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, befüllt werden.

[0217] Der, vorzugsweise mittels Blasformen, erfindungsgemäß hergestellte Hohlkörper und/oder dessen Kompartimente können mit mindestens einer, bevorzugt mehreren, waschaktive(n), reinigungsaktive(n),

spülaktive(n), pflegeaktiv(en), pharmazeutisch aktiven Zubereitung(en), Lebensmittel, Pflanzenschutzmittel, Düngemittel, Baustoffe, Haarbehandlungsmittel, Körperpflegemittel, Kosmetika, Tapetenkleister oder Klebstoff, beispielsweise in Form von Pulver, Granulat, Extrudate, Pellets, Perlen, Tabletten, Tabs, Ringe, Blöcke, Briketts, Lösungen, Schmelzen, Gele, Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Schäume und/oder Gase, teilweise oder vollständig gefüllt werden.

[0218] Der, vorzugsweise mittels Blasformen, erfindungsgemäß hergestellte wasserlösliche, flexible, vorzugsweise elastische, geschlossene Hohlkörper kann wenigstens ein Mittel, insbesondere ein Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel, enthalten.

[0219] Der Mittel, insbesondere Wasch-, Pflege und/oder Reinigungsmittel, enthaltende, vorzugsweise mittels Blasformen, erfindungsgemäß hergestellte, wasserlösliche, flexible, vorzugsweise elastische, geschlossene Hohlkörper kann zum Behandeln, Heilen, Waschen, Pflegen, Kleben, Düngen, zur Ungezieferbekämpfung, zur Behandlung von Pflanzen und/oder zur Reinigung, insbesondere zum Waschen, Spülen und/oder Reinigen von weichen und/oder harten Oberflächen verwendet werden.

[0220] Überraschend wurde festgestellt, daß bestimmte wasserlösliche Thermoplasten bzw. daraus hergestellte polymere Flächegebilde, insbesondere Polyvinylalkohol und teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, permeabel für Wasserdampf sind. Es wurde nun gefunden, daß die umhüllten Mittel in der Lage sind, mittels der Wasserdampf-Durchlässigkeit des umhüllenden Hohlkörpermaterials, Wasser aufzunehmen und damit ihr Volumen zu vergrößern. Die Volumenvergrößerung des Mittels führt zu einem "Aufpumpen" des befüllten flüssigkeitsdicht verschlossenen Hohlkörpers und trägt somit zusätzlich zur Herstellung elastisch verformbarer, wasserlöslicher Hohlkörper, die ein pralles" Erscheinungsbild zeigen, bei. Erfindungsgemäß bevorzugt sind daher Mittel zum Befüllen des Hohlkörpers, die einen Wassergehalt aufweisen, der unterhalb des Gleichgewichtswertes liegt, den das Mittel in der Portion aufweist bei Lagerung bei 30 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 %, besonders bevorzugt bei Lagerung bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

[0221] Je nach Aufbau und Zusammensetzung des Mittels kann die Wasseraufnahme einen erheblichen Beitrag zur Volumenvergrößerung leisten.

[0222] Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel und/oder Pflegemittel-Portionen enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie – in dem Fall, dass die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen – Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend beschrieben.

[0223] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel ein Wasch- und/oder Reinigungsmittel, das als waschaktive Substanzen Aniontenside und/oder Niotenside umfasst.

[0224] Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

[0225] Die erfindungsgemäßen portionierten Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel können als Waschmittel, als Reinigungsmittel oder als Pflegemittel konfektioniert werden, je nachdem, welche Inhaltsstoffe von der Hohlkörper mit und ohne Kompartimente umschlossen werden. Neben Textilwaschmitteln lassen sich beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle oder manuelle Geschirrspülen, Universal-Haushaltsreiniger, WC-Reiniger, Glasreiniger usw. herstellen. Je nach Anwendungszweck kann die Auswahl der Inhaltsstoffe in den Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die innerhalb der Hohlkörper mit und ohne Kompartimente vorliegen unterschiedlich sein. Wichtige Inhaltsstoffe dieser Zusammensetzungen werden nachstehend beschrieben.

[0226] Die Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Textilwaschmitteln Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidgehalt der Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittelzusammensetzung liegt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew. %, bezogen auf das gesamte Mittel.

[0227] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittel-

werte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow Tange ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymeren mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymeren bzw. PO-EO-PO-Copolymeren. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0228] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0229] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0230] 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.

[0231] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,



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

[0232] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



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

[0233] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0234] Der Gehalt bevorzugter für die Textilwäsche geeigneter erfindungsgemäßer portionierter Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 20 Gew. %, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% und insbesondere 9 bis 14 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0235] In maschinellen Geschirrspülmitteln werden vorzugsweise schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten erfindungsgemäße maschinellen Geschirrspülmittel ein nicht-

tionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische 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, enthalten.

[0236] Geeignete Niotenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0237] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0238] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0239] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

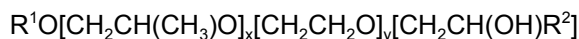
[0240] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

[0241] Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.% und insbesondere bis zu 15 Gew.% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew. %, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew. % der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

[0242] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew. % eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0243] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0244] Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes portioniertes Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



, 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 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

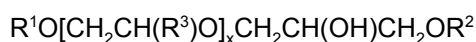
[0245] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für N oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0246] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxeinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid ($R^3 = \text{H}$) oder Propylenoxid- ($R^3 = \text{CH}_3$) 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.

[0247] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

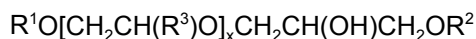


vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von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

[0248] Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



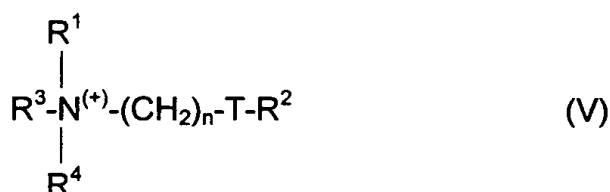
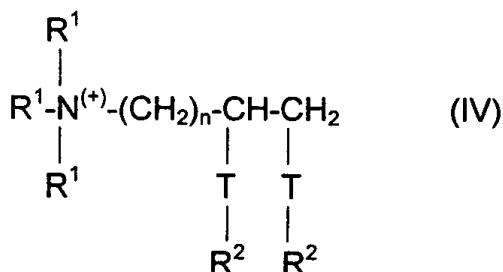
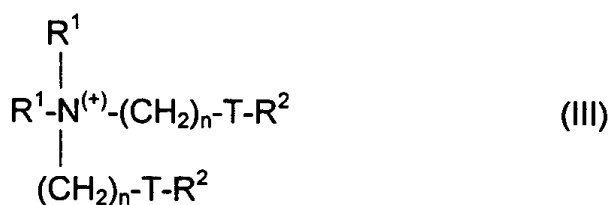
enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für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



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0249] In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew. %, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0250] Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln III, IV oder V enthalten:



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

[0251] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0252] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0253] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12-16} -Alkylsulfate und C_{12-15} -Alkylsulfate sowie C_{14-15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0254] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres

hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0255] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0256] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0257] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kaliumoder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumoder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0258] Der Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Textilwaschmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 22 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0259] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotone, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0260] Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Phosphate, Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0261] Der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist erfindungsgemäß möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0262] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ($(HPO_3)_n$) und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0263] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasisches Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

[0264] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), NaH_2PO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 H_2O$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 H_2O$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

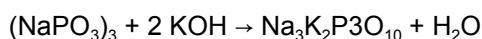
[0265] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat

eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0266] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1 %igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0267] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0268] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



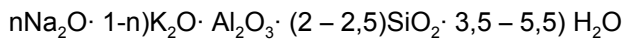
[0269] sDiese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0270] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0271] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar

scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und überrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0272] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Counter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew. %, insbesondere 20 bis 22 Gew. % an gebundenem Wasser.

[0273] Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

[0274] Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0275] Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

[0276] Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

[0277] Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

[0278] Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligound Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

[0279] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizählig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0280] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials,

sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

[0281] Komplexfrierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodi-essigsäure-, Hydroxychinolin-, Thiohamstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0282] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

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

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

[0283] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

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

[0284] Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren -auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

[0285] Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

[0286] Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0287] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutar-

säure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0288] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0289] Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0290] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0291] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0292] Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

[0293] Geeignet sind weiterhin Copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0294] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0295] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0296] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0297] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetate, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetate werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0298] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0299] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0300] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N"-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0301] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0302] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0303] Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

[0304] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurere Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0305] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0306] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0307] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und

Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0308] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hellsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0309] Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrpflegemittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, dass das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme in ein separates Kompartiment einzuführen und diese dann auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

[0310] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material eines flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorpflieganges, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

[0311] Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Hohlkörper-Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, dass das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

[0312] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschuttmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschuttmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0313] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0314] Nichtwäßrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol,

Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwäßrige Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew. %, bevorzugt aber unter 5 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 3 Gew.-% eingesetzt werden.

[0315] Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pN-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 5 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

[0316] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0317] Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soll repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

[0318] Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

[0319] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. Werden die erfindungsgemäßen Mittel als Mittel für das maschinelle Geschirrspülen konfektioniert, so können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen. Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind. Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Tempe-

ratur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenwahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Maschine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem Geschirr zu verhindern.

[0320] Die erfindungsgemäßen Mittel können als „normale“ Reiniger formuliert werden, welche zusammen mit handelsüblichen Ergänzungsmitteln (Klarspüler, Regeneriersalz) eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil kann aber mit den erfindungsgemäßen Produkten auf die zusätzliche Dosierung von Klarspülmitteln verzichtet werden. Diese sogenannten „2in1“-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab.

[0321] Selbst beim Einsatz von „2in1“-Produkten sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosiervorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser enthärten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

[0322] Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte „3in1“-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew. % an Copolymeren aus

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

[0323] Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

[0324] Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

[0325] Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte „Reinigbarkeit“ der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

[0326] Unter Trocknungszeit wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinnge-
mäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

[0327] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel VI als Monomer bevorzugt,



, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -OOON substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -OOOR⁴ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

[0328] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel VI beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

[0329] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VII bevorzugt,



, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H - CH_3 , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit - NH_2 , -OH oder -OOOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -OOOH oder -OOOR⁴ 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- mit n = 0 bis 4, -COO(CH_2)_k- mit k = 1 bis

6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

[0330] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIa, VIIb und/oder VIIc,



,



,



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

[0331] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₂CH₃) in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-C(CH₃)₂ in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH(CH₃)CH₂- in Formel VIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH₂CH(OH)CH₂- in Formel VIIb), Allylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIa), Methallylsulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH₂-O-C₆H₄- in Formel VIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH₂ in Formel VIIb), Styrolsulfonsäure (X = C₆H₄ in Formel VIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIa), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH₂CH₂CH₂- in Formel VIIb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel VIIb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH₂- in Formel VIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0332] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew. %, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0333] Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI.



, in der R¹ bis R³ unabhängig voneinander für -H -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -OOOH oder -OOOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VII



, in der R⁵ bis R⁷ unabhängig voneinander für -N -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -OOOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -OOON oder -OOOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n mit n = 0 bis 4, -COO(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren besonders bevorzugt.

[0334] Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln VIIa, VIIb und/oder VIIc:



,



,



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

[0335] Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0336] So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII



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

[0337] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



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

[0338] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel X



, enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , für $-\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI



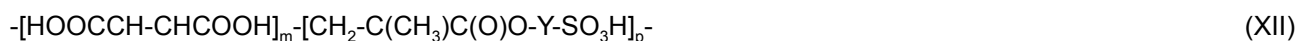
, enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder

araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0339] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XI



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



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

[0340] Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln VII und/oder VIII und/oder IX und/oder X und/oder XI und/oder XII



,



,



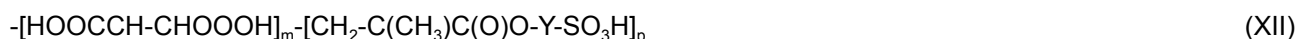
,



,



,



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

[0341] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0342] Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew. % i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew. % Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew. %

Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0343] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0344] Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0345] Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymere) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

[0346] Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

[0347] Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Weichspüler oder Waschzusatzmittel konfektioniert werden. Je nach gewünschtem Verwendungszweck können weitere Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Weichspülerzusammensetzungen für die Spülbadaavivage sind im Stand der Technik breit beschrieben. Üblicherweise enthalten diese Zusammensetzungen als Aktivsubstanz eine kationische quartäre Ammoniumverbindung, die in Wasser dispergiert wird. Je nach Gehalt der fertigen Weichmacherzusammensetzung an Aktivsubstanz spricht man von verdünnten, anwendungsfertigen Produkten (Aktivsubstanzgehalte unter 7 Gew.-%) oder sogenannten Konzentraten (Aktivsubstanzgehalt über 7 Gew. %). Wegen des geringeren Volumens und den damit gleichzeitig verringerten Verpackungs- und Transportkosten besitzen die Textilweichmacherkonzentrate Vorteile aus ökologischer Sicht und haben sich im Markt mehr und mehr durchgesetzt. Aufgrund der Einarbeitung von kationischen Verbindungen, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen übliche Weichspülerzusammensetzungen in Form von Dispersionen vor, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und sind nicht durchscheinend. Aus Gründen der Produktästhetik kann es aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher durchscheinende, klare Weichspüler zur Verfügung zu stellen, die sich optisch von den bekannten Produkten abheben.

[0348] Als textilweichmachende Aktivsubstanz enthalten erfindungsgemäße portionierte Weichspüler vorzugsweise kationische Tenside, die bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden (Formeln XII, XIII und XIV). Besonders bevorzugt enthalten erfindungsgemäße „WeichPflege-Portionen“ sogenannte Esterquats. Während es eine Vielzahl möglicher Verbindungen aus dieser Substanzklasse gibt, werden erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug Esterquats eingesetzt, die sich durch Umsetzung von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung des Reaktionsproduktes und Quaternierung in an sich bekannter Weise herstellen lassen, wie es in der DE 195 39 846 beschrieben ist.

[0349] Die auf diese Weise hergestellten Esterquats eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung erfindungsgemäßer Portionen, die als Weichspüler eingesetzt werden können. Da je nach Wahl des Trialkanolamins, der Fettsäuren und der Dicarbonsäuren sowie des Quaternierungsmittels eine Vielzahl geeigneter Produkte hergestellt und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden kann, ist eine Beschreibung der erfindungsgemäß vorzugsweise einzusetzenden Esterquats über ihren Herstellungsweg präziser als die Angabe einer allgemeinen Formel.

[0350] Die genannten Komponenten, die miteinander zu den vorzugsweise einzusetzenden Esterquats reagieren, können in variierenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind portionierte Weichspüler bevorzugt, in denen ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Triethanolamin, so daß weitere bevorzugte portionierte Weichspüler der vorliegenden Erfindung ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

[0351] Als Fettsäuren können im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats sämtliche aus pflanzli-

chen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren verwendet werden. Dabei kann im Reaktionsgemisch als Fettsäure durchaus auch eine bei Raumtemperatur nicht-feste, d.h. pastöse bis flüssige, Fettsäure eingesetzt werden.

[0352] Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur „reine“ Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

[0353] So lassen sich in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Esterquats für die erfindungsgemäßen klaren wäßrigen Weichspüler beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläostearinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

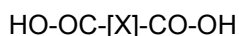
[0354] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fettsäuren der Formel XIII im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats bevorzugt, so daß bevorzugte portionierte Weichspüler ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel XIII,



(XIII)

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

[0355] Als Dicarbonsäuren, die sich zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Esterquats eignen, kommen vor allem gesättigte oder ein- bzw. mehrfach ungesättigte ω -Dicarbonsäuren in Betracht. Beispielhaft seien hier die gesättigten Spezies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- und Dodecansäure, Brassylsäure, Tetra- und Pentadecansäure, Thapisäure sowie Hepta-, Octa- und Nonadecansäure, Eicosan- und Heneicosansäure sowie Phellogensäure genannt. Vorzugsweise im Reaktionsgemisch eingesetzt werden dabei Dicarbonsäuren, die der allgemeinen Formel XXIII folgen, so daß portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, die ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel XIV,



(XIV)

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

[0356] Unter der Vielzahl der herstellbaren und erfindungsgemäß einsetzbaren Esterquats haben sich wiederum solche besonders bewährt, in denen das Alkanolamin Treithanolamin und die Dicarbonsäure Adipinsäure ist. Somit sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel besonders bevorzugt, die ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew. % in den Mitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können – und abhängig davon, ob sie als Textilwaschmittel, Waschhilfsmittel oder Weichspüler formuliert werden – auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit „Anti-Grau-Formel“, Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duftfreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffrischende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschuttmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern. Fettsäureamiden, -alkylolesteren, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder

Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0357] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

[0358] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

[0359] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

[0360] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-Hund/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

[0361] Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

[0362] Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Wandung des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers oder der Kompartimentierungs-Einrichtung beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schaumhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Hohlkörper oder Teile solcher Hohlkörper durch Kinder verhindern können.

[0363] Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

[0364] Zu den Ketonen zählen die Ionone, α -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, dass sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl,

Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0365] Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion.

[0366] Die Duftstoffe können direkt in die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder pflegeaktive(n) Zubereitungen) eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft von Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

[0367] Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive oder reinigungsaktive oder pflegeaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, dass sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirr-Pflegemittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Pflegemittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nach-Pflegegangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers bzw. der Kompartimentierungs-Einrichtungen) umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einer mehrere Kompartimente in einem flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper umfassenden Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion machbar.

[0368] Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen enthalten in einem flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper mit und ohne Kompartimenten eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive und/oder pflegeaktive Zubereitungen in solchen Mengen, dass sie für einen Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegevorgang ausreichen. Selbstverständlich ist eine Dosierung zweier Einheiten (Hohlkörper) unter besonderen Bedingungen (stark verschmutzte, z. B. stark fettverschmutzte Wäsche; stark angesametes Geschirr) möglich.

[0369] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt eine in einem oder mehreren flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portion die mindestens eine, bevorzugt die mehreren, waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder pflegeaktive(n) Zubereitung(en) in einer oder mehreren Formen aus der Gruppe Pulver, Granulate, Extrudate, Pellets, Perlen, Tabletten, Tabs, Ringe, Blöcke, Briketts, Lösungen, Schmelzen, Gele, Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Schäume und Gase. Bevorzugt sind Gele und am meisten bevorzugt sind flüssige Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegemittel. Der Form der in einem oder mehreren Kompartimenten des flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörpers enthaltenen waschaktiven, reinigungsaktiven und/oder pflegeaktiven Zubereitung ist also keine Grenze gesetzt, solange sich der Hohlkörper in der vorgesehenen Weise verwenden läßt. Dabei ist es als ein wesentlicher Vorteil der Erfindung anzusehen, dass erstmals die Verwendung von fluiden Phasen in Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen möglich wird und eine für die Darreichung solcher fluider Phasen geeignete Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portion bereitgestellt wird. So können in den Kompartimenten eines Hohlkörpers Flüssigkeiten, Gele, Gase oder Schäume allein oder zusammen mit festen Bestandteilen in einem oder mehreren Kompartimenten verschlossen und bei Gebrauch mit den zu waschenden, zu reinigenden oder zu pflegenden Gegenständen in Kontakt gebracht werden. Damit wird eine neue Freiheit der Konfektionierung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln bzw. Pflegemitteln erreicht.

[0370] Die hier offenbarten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen bestehen aus einer äußeren Hohlform, die eine oder mehrere Füllungen enthält. Dabei kann die Hohlform durch Scheidewände in mehrere Kompartimente unterteilt sein, wodurch mehrere Füllungen innerhalb desselben Hohlkörpers getrennt voneinander vorliegen können. An die Füllungen werden dabei außer an die Verträglichkeit mit dem Material der Hohlform keinerlei Anforderungen gestellt, so dass sich sowohl feste als auch flüssige Phasensysteme portionieren lassen.

[0371] Gegenstand der Erfindung sind auch befüllte Hohlkörper, welche nur teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Pflegebedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, vorzugsweise blasgeformten Material bestehen, während die übrigen Teile der Umfassung nicht zwingend flexibel, vorzugsweise elastisch, im vorstehend definierten Sinne sein müssen.

[0372] Bevorzugt lassen sich die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und/oder Pflegemittel-Portionen durch ihre Aufteilung in mehrere getrennte Bereiche für die Trennung inkompatibler Wirkstoffe nutzen. Die nachstehende Tabelle gibt einen nicht einschränkenden Überblick über mögliche Wirkstoffe und ihre Aufteilung in unterschiedliche Kompartimente. Dabei wurde zusätzlich angegeben, in welcher Konfektionierung die entsprechende Zubereitung im Kompartiment (A) oder (B) enthalten ist.

Kompartiment (A)	Kompartiment (B)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)

Bleichmittel (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (flüssige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (flüssige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)

Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (granulare Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (granulare Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (granulare Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Tenside (flüssige Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Tenside (pulverförmige Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Tenside (granulare Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Enzyme (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)

Extrusionsblasen

[0373] Es wurde in einem Extruder plastifizierbare Polymermasse (Blasformmasse) basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplast in einen schlauchförmigen Vorformling umgebildet. Ein offenes Ende des Schlauches wurde unter thermischer Behandlung geschlossen. Danach wurde der Vorformling aufgeblasen, wobei die Druckluft durch einen Blasdorn zugeführt wurde, der gleichzeitig auch die Öffnung des erfindungsgemäßen Blasformkörpers ausbildete. Der Blasformkörper wurde befällt und entformt.

[0374] mpartimente lassen sich beispielsweise dadurch erzeugen, indem man an vorbestimmten Stellen der Wandungen) des noch formbaren Blasformkörpers, durch entsprechende Einrichtungen in der Blasform, diese unter Ausbildung von Unterteilungen, d.h. geschlossenen Hohlräumen, zusammenführt und flüssigkeitsdicht, vorzugsweise durch thermische Behandlung, verbindet. Es können aber auch Vorformlinge verwendet werden, mit separaten Hohlräumen, die dann zu einem Blasformkörper mit mehreren Kompartimenten blasgeformt werden. Es können aber auch mehrere Hohlkörper mit und ohne Kompartiment kombiniert werden.

Coextrusionsblasen

[0375] Bei dieser Sonderform des Extrusionsblasen werden die Hohlkörper mit und ohne Kompartimenten aus mehreren Materialsichten hergestellt. Der Vorformling wird erzeugt, indem mehrere Extruder auf ein gemeinsames Schlauchwerkzeug einwirken, so dass ein Vorformling mit mehreren Schichten entsteht, der dann zum Hohlkörper blasgeformt wird.

Spritz-Streckblasen

[0376] Im Unterschied zum Extrusionsblasen wird der Vorformling mittels Spritzguß hergestellt. Nach Übergabe in eine Konditionierstation wird der noch nicht abgekühlte Vorformling in ein Blaswerkzeug überführt und dort durch Anlegen einer mechanischen Kraft axial vorverstreckt und mit hohem Luftdruck zum Hohlkörper aufgeblasen, so dass eine Verstreckung erfolgt.

[0377] Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, wobei diese nicht beschränkend für den erfindungsgemäßen Gestand zu verstehen sind.

Beispiele

BEISPIEL 1:

[0378] Auf einer diskontinuierlich getackteten Blow-Fill-Seal-Maschine der Firma Rommelag/Kocher-Plastik Typ „bottelpack-Anlage 2012“ (mit Viertachblaskopf, sequentiell angeströmt) wurde in unterschiedlichen Läufen PVA-Blend „KSE Mowiflex LPTC 221“ mit gleichmäßigem wie auch ansteigendem Temperaturprofil (180 °C Extruderzonen, 180 bis 196 °C Blaskopf) im Extruder thermoplastisch aufgeschmolzen und zu vier Schlauchvorformlingen gleichzeitig ausgeblasen. Dabei erwiesen sich schnellere Extruderdrehzahlen im Bereich oberhalb von 50 U/min im Vergleich zu langsam drehenden im Bereich von 5 U/min als günstig, um ein vollständiges Aufschmelzen ohne Stippenbildung zu gewährleisten.

[0379] Die Verweilzeit der Blasformmasse betrug 3 min, um beginnende Nachvernetzung des PVAs zu unterbinden. Nach dieser Maßnahme konnte keine thermische Schädigung des Materials mehr nachgewiesen werden, was sich in einem gleichbleibenden Molekulargewicht (Bestimmung per GPC zu ca. 70.000 g/mol) des Rohstoffes im Vergleich zu den einzelnen vier Schlauchabschnitten im Bereich der Messungsbreite selber ausdrückte.

[0380] Es wurden in diesem Fall Flüssigwaschmittelportionen in Form von beidseitig mit dem „Henkel“-Ova resp. „Liquits“-Schriftzug als Sollbruchstelle (per 4 mm-tiefer Gravur) gebrandeten Kugeln mit einem Außendurchmesser von 47,7 mm hergestellt. Pro Kugel wurden 50 ml Flüssigwaschmittelrezeptur aus Tabelle 1 abgefüllt. Das gesamte Hüllgewicht betrug in einem Versuch 1,5 g.

[0381]

Tabelle 1: Wasserarme Flüssigwaschmittelrezeptur

Komponente	Menge in Gewichtsprozent
Glycerin	1,0
Ethanol	3,26
Morlox MO 154 ^[a]	22,5
LAS-MEA ^[b]	24,5
Edenor K12-18 ^[c]	17,5
Dequest 2066 ^[d]	0,6
Polygel W30 ^[e]	optional 0,2
Ethanolamin	4,9
BLAP S260 SLD2 ^[f]	1,0
Termamyl 300 LDX ^[g]	0,2
Carezym 4500L ^[h]	0,06
Wasser	6,0
Tinopal CBS-CL ^[i]	0,045
Farbstoff	+
Parfum	+
Propylenglycol	ad 100

[

^{a)} C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+5-EO+4-PO ex Sasol

^{b)} Dodecylbenzolsulfonsäure-Monoethanolamin-Salz ex Sasol

^{c)} Kokosölfettsäure geschnitten (C₈₋₁₈-Fettsäure) ex Cognis

^{d)} Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure-hepta-Natrium-Salz ex Solutia

Dabei war es möglich, in allen vier Kavitäten sehr regelmäßig ausgeformte Produkte zu erhalten, wie aus folgender Tabelle 2 für die 1,5 g-Kugelhülle ersichtlich.

[0382]

Tabelle 2: Wandstärkenverteilung

wandstarke [mm]	Kavität Nr.			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Bodenbacke	0,28	0,30	0,32	0,30
Gravur: „Henkel“-Oval	0,12	0,09	0,13	0,10
Gravur: „Henkel“- Schriftzug	0,07	0,05	0,09	0,08

Über eine sogenannte SWDR-Spindel am Blaskopf zur Schlauchwanddickenregulierung konnten über die gesamte Hohlkörperoberfläche hinweg noch weiter optimierte Wandstärkenverteilungsbreiten (inclusive Boden- und Kopfbackenbereich) erzeugt werden.

[0383] Doch auch ohne dies lagen im anwendungstechnischen Lösetest in Wasser (Becherglas sowie Konvektionsbecken) die Freisetzungzeiten sowie die Gesamtlösezeiten bei 30, 40, 60 und 90 °C im Bereich handelsüblicher Flüssigwaschmittelporionsbeutel, wobei insbesondere die Freisetzungszeit – offenbar auch aufgrund der vorhandenen Sollbruchstellen – mindestens halbiert war, was eine noch schnellere Wirksamkeit des waschaktiven Inhaltes bedeutete.

[0384] Als weitere für die Anwendung relevante Prüfmethode kam u.a. ein mechanischer Belastungstest zum Einsatz. So wurde auf einer Prüfmaschine der Fa. Zwick für Stauchtests ein Eindrückversuch mit Rundstab $\varnothing = 8$ mm bei einem in der Höhe verfahrenen Prüfweg von 22 mm in Mehrfachbestimmung (Wiederholungsmessung an je einem Körper durch mehrfaches Abfahren desselben Prüfprogrammes) durchgeführt. Exemplarisch sei Tabelle 3 zu entnehmen, dass die getesteten Formkörper sich derart flexibel zeigten, dass der Eindrückvorgang ohne Schädigung mehrmals (hier: achtmal) wiederholt werden konnte, sogar derart, dass die Standardabweichung der Messung für diese Methode niedrig (hier: bei unter 4 % des Mittelwertes) lag.

[0385] Die mechanische Prüfung ergab erneut eine hohe Flexibilität wie Belastbarkeit der geprüften Körper, wie beispielhaft anhand einer Wiederholungsprüfung für eine gefüllte Kugel mit 1,5 g Hüllgewicht in folgender Tabelle 3 dargestellt.

[0386]

Tabelle 3: Eindrückversuch mit Rundstab $\varnothing = 8$ mm, 22 mm Prüfweg, auf Zwick-Prüfmaschine

Mehrfachbestimmung: jeweils n-ter Durchgang	Unkonditioniert: Schlaffes Erscheinungsbild		Konditioniert: Pralles Erscheinungsbild	
	F max [N]	Arbeit (Fmax) [Nm]	F max [N]	Arbeit (Fmax) [Nm]
1.	16,6	0,108	21,1	0,154
2.	16,8	0,106	21,0	0,153
3.	16,7	0,105	20,4	0,147
4.	16,6	0,104	20,3	0,142
5.	16,7	0,104	20,8	0,148
6.	16,8	0,105	20,3	0,145
7.	16,8	0,104	20,5	0,145
8.	16,8	0,104	21,9	0,158
Mittelwerte	16,7	0,105	20,8	0,149
Standardabweichung	0,1	0,001	0,5	0,005
Standardabweichung [%]	0,6	0,9	2,4	3,4

BEISPIEL 2: Erfindungsgemäße gefüllte Glaskörper aus Beispiel 1, wurden auf der Prüfmaschine der Fa. Zwick für Stauchtests Eindrückversuchen mit Rundstab $\varnothing 8$ mm unter Variation des in der Höhe verfahrenen Prüfweges von 10 mm, 13 mm, 16 mm, 19 mm und 22 mm (Doppelbestimmung) unterzogen.

[0387] Die Messwerte sind in der graphischen Darstellung des anhängenden Diagramms zu entnehmen.

[0388] Zuvor wurden die gefüllten Waschmittelportionen aus Beispiel 1 konditioniert. Die erfindungsgemäßen Waschmittelportionen wurden direkt im Anschluß nach ihrer Fertigung in einer Klimakammer für 5 Minuten bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert. Nach 24 Stunden wurden die Waschmittelportionen ein weiteres mal in der Klimakammer bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert und anschließend für 20 Minuten in einem Trockenofen bei 70°C getrocknet. Die erfindungsgemäß hergestellten Waschmittelportionen weisen in dem Kraft-Weg Diagramm den gestrichelt – – – gezeichneten Verlauf auf.

[0389] Als Referenz wurden nicht erfindungsgemäße Waschmittelportionen, die keiner Konditionierung unterzogen wurden, herangezogen. Sie weisen in Diagramm 1 den Verlauf mit der durchgezogenen Linie auf.

[0390] Es ist dem Diagramm deutlich zu entnehmen, daß die erfindungsgemäß hergestellten gefüllten Hohlkörper im Vergleich zu den Hohlkörpern, die keinen Konditionierungsschritt erfahren haben, eine prallere Formgebung, erkennbar an den höheren Widerstandskräften, aufweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung ganz oder teilweise wasserlöslicher, befüllter Hohlkörper, enthaltend ein Mittel, umfassend die Schritte:

- Ausbilden eines Hohlkörpers aus einem Material, enthaltend mindestens einen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten
- Füllen des Hohlkörpers mit einem Mittel, vorzugsweise einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel,
- flüssigkeitsdichtes Verschließen des Hohlkörpers und
- Schrumpfen des das Mittel umhüllenden Hohlkörpermaterials

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schrumpfen durch Konditionieren des gefüllten und verschlossenen Hohlkörpers in einer Atmosphäre mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit ausgelöst wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schrumpfen durch Konditionieren des gefüllten und verschlossenen Hohlkörpers in einer Atmosphäre mit einer relativen Luftfeuchtigkeit oberhalb von 50%, vorzugsweise oberhalb von 65%, besonders bevorzugt oberhalb von 80%, weiter bevorzugt oberhalb 85%, äußerst bevorzugt oberhalb von 90% ausgelöst wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schrumpfvorgang durch Konditionieren bei einer Temperatur oberhalb von 25°C, vorzugsweise oberhalb von 30°C, besonders bevorzugt oberhalb von 35°C, äußerst bevorzugt zwischen 40 und 60°C ausgelöst wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Schrumpfvorgang durch Konditionieren innerhalb einer Verweilzeit von höchstens 24 Stunden, vorzugsweise höchstens 2 Stunden, besonders bevorzugt von höchstens 30 Minuten, äußerst bevorzugt zwischen 10 Sekunden und 15 Minuten ausgelöst wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schrumpfvorgang durch iteratives Konditionieren unter gegebenenfalls wechselnden Bedingungen ausgelöst wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den/die Konditionierungsschritt(e) in einer Atmosphäre mit erhöhter relativer Luftfeuchte mindestens ein Trocknungsschritt, vorzugsweise durch einen gegebenenfalls erwärmten Luftstrom und/oder durch einen Trockenofen und/oder durch Anwendung von Mikrowellenbestrahlung, anschließt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden des Hohlkörpers in einem Temperaturbereich zwischen beginnender Erweichung und thermischer Zersetzung, vorzugsweise im Schmelzbereich, des polymeren Thermoplasten erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden des Hohlkörpers unter das hüllende Hohlkörpermaterial mechanisch reckenden Bedingungen, vorzugsweise in mehr als einer Vorzugsrichtung, erfolgt, und weiterhin bevorzugt dieser Vorgang definiert abgebrochen wird, vorzugsweise mittels eines exogen im polymeren Thermoplasten induzierten Temperatursprunges, wodurch dieser in den Bereich seiner, bevorzugt unterhalb seiner, Erweichungstemperatur abgekühlt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der exogen im polymeren Thermoplasten induzierte, abkühlende Temperatursprung ein Delta T von mindestens 5 °C, bevorzugt mindestens 10 °C, weiter bevorzugt mindestens 15 °C, noch weiter bevorzugt mindestens 30 °C und insbesondere bevorzugt mindestens 50 °C umfaßt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zum Befüllen des Hohlkörpers mit einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur, bevorzugt unterhalb der Erweichungstemperatur des wasserlöslichen Thermoplasten und/oder mit einer Temperatur unterhalb von 50 °C, bevorzugt unterhalb 35 °C, weiter bevorzugt unterhalb 25 °C, noch weiter bevorzugt unterhalb 20 °C und insbesondere bevorzugt unterhalb 15 °C abgefüllt wird.

12. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelzflussindex (Melt Flow Index) des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten bei 10 Kg zwischen 1 und 30, bevorzugt zwischen 5 und 15, besonders bevorzugt zwischen 8 und 12 und/oder der Schmelzflussindex (MFI) des wasserlöslichen polymeren Thermoplasten bei 2,16 Kg zwischen 4 und 40, bevorzugt zwischen 5 und 20, besonders bevorzugt zwischen 8 und 15 liegt.

13. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden des Hohlkörpers durch Urformen eines Vorformlings, vorzugsweise eines schlauchförmigen Vorformlings, aus einer Blasformmasse, basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplasten, und anschließendes Blasformen des Vorformlings zu einem Hohlkörper erfolgt.

14. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass
(a) in einem ersten Schritt mittels Extrudieren ein Vorformling hergestellt wird und
(b) in einem zweiten Schritt in einem Zyklus der Hohlkörper, vorzugsweise mittels eines unter Druck stehenden Gases, vorzugsweise Pressluft, und/oder durch Anlegen eines äußeren Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus geblasen, vorzugsweise zur endgültigen Hohlkörpergeometrie, und mit dem Mittel gefüllt, flüssigkeitsdicht verschlossen, sowie anschließend entformt wird.

15. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Wandstärken des Hohlkörpers bereichsweise unterschiedlich ausbildbar sind, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material, vorzugsweise mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

16. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorformling, der Hohlkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Hohlkörper aus einer oder mehreren Komponente(n), die ein oder mehrere Materialien, basierend auf einem oder unterschiedlichen wasserlöslichen polymeren Thermoplasten, umfassen, besteht.

17. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorformling, der Hohlkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Hohlkörper schlauch-, kugel- oder blasenförmig ist, wobei der kugelförmige Hohlkörper einen Formfaktor (= shape faktor) von $> 0,8$, vorzugsweise von $> 0,82$, bevorzugt $> 0,85$, weiter bevorzugt $> 0,9$ und besonders bevorzugt von $> 0,95$ aufweist.

18. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man serielle, parallele und/oder konzentrisch angeordnete Hohlkörper und/oder Kompartimente herstellt, vorzugsweise, jedoch nicht ausschließlich, indem man wenigstens einen Doppel- und/oder Mehrfach- und/oder Coextrusions-Blasdorn verwendet.

19. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass man mittels Coextrudieren einen Vorformling mit mehreren Schichten, vorzugsweise 2 bis 5, erzeugt, der dann zu einem Hohlkörper blasgeformt wird, bei dem wenigstens eine Wandung des Hohlkörpers und/oder bei dem wenigstens eine Wandung wenigstens eines Kompartiments mehrschichtig ausgebildet ist.

20. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass
(c) in einem ersten Schritt mittels Extrudieren ein Vorformling hergestellt und in ein Formwerkzeug geführt wird und
(d) in einem zweiten Schritt in einem Zyklus der Hohlkörper, vorzugsweise mittels eines unter Druck stehenden Gases, vorzugsweise Pressluft, und/oder durch Anlegen eines äußeren Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus geblasen wird, so daß sich das thermoplastische Material an das Formwerkzeug anlegt, wobei das Formwerkzeug gekühlt wird und/oder optional die Temperatur einer ggf. vorhandene Kopfbacke zum flüssigkeitsdichten Verschließen des Hohlkörpers über einen separaten Temperierkreislauf geregelt wird.

21. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden des Hohlkörpers durch Thermoformen eines Folienmaterials, basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplasten, erfolgt.

22. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbilden des Hohlkörpers durch Tiefziehen eines Folienmaterials in eine Kavität hinein, vorzugsweise durch zusätzliches Anlegen eines Vakuums aus Öffnungen der Kavität heraus, erfolgt.

23. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung des Hohlkörpers im Verlauf eines Rotary-Die-Verfahrens erfolgt.

24. Verfahren zur Herstellung nach einem der Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausbildung des Hohlkörpers oder Teile des Hohlkörpers durch Spritzgießen erfolgt.

25. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Hohlkörperbereich und/oder Kompartimentbereich mit wenigstens einer äußeren Oberfläche von zwischen $0,01 \text{ mm}^2$ und 10 cm^2 erzeugt wird, wobei die Wandstärke dieser Fläche, um eine schnellere Auflösung in einer wässrigen Lösung zu gewährleisten, geringer als die Wandstärke der angrenzenden Fläche ist und vorzugsweise unterhalb $80 \text{ }\mu\text{m}$, weiter bevorzugt unterhalb 60 microm. , noch weiter bevorzugt unterhalb $50 \text{ }\mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt im Bereich von 10 bis $30 \text{ }\mu\text{m}$ liegt.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die geringeren Wandstärken durch Aufprägen eines Logos erfolgen.

27. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man

die Wandstärke des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente so ausbildet, dass das in dem Hohlkörper und/oder in den Kompartimenten enthaltene Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel, in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von 5 5 min, vorzugsweise innerhalb von 5 3 min, bevorzugt innerhalb von ≤ 1 min, besonders bevorzugt innerhalb von 5 30 Sekunden teilweise oder vollständig freigesetzt wird.

28. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Innenvolumen des erzeugten Hohlkörpers und/oder der Kompartimente zwischen 0,5 ml und 2000 ml, vorzugsweise zwischen 2 ml und 500 ml, bevorzugt zwischen 5 und 250 ml, weiter bevorzugt zwischen 10 und 100 ml, noch bevorzugter zwischen 20 und 75 ml und am bevorzugtesten zwischen 40 und 50 ml, beträgt.

29. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man dem erzeugten Hohlkörper und/oder den Kompartimenten das Mittel, vorzugsweise ein Wasch-, Reinigungs- oder Textilpflegemittel, in flüssiger Form und/oder Gelform, vorzugsweise in Form von Suspensionen, Emulsionen, homogenen Lösungen, Pasten und/oder in Form durchsichtiger Lösungen, zusetzt, wobei der wässrige Anteil der Rezeptur optional bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 80 Gew.%, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 50 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel liegt.

30. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man dem erzeugten Hohlkörper und/oder den Kompartimenten ein mehrphasiges Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel, zusetzt, vorzugsweise ein temporäres Zwei- oder Dreiphasengemisch, welches beim Stehenlassen separate Phasen ausbildet und sich durch Schütteln temporär in Form einer Emulsion, Suspension oder Dispersion reversibel in eine Phase überführen lässt.

31. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das mehrphasige Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel, wenigstens eine wässrige und/oder nichtwässrige Phase umfaßt, wobei bevorzugt wenigstens eine nichtwässrige Phase flüssig oder festförmig und besonders bevorzugt wenigstens ein wässrige Phase gelförmig ist.

32. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zum Befüllen des Hohlkörpers aus Schritt b) einen Wassergehalt aufweist, der unterhalb des Gleichgewichtswertes liegt, den das Mittel in der Portion aufweist bei Lagerung bei 30 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 %, besonders bevorzugt bei Lagerung bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

33. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, insbesondere Derivate des Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Cellulose und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere, wobei Polyvinylalkohol und teilhydrolysiertes Polyvinylacetat besonders bevorzugt ist.

34. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendeten, wasserlöslichen Thermoplasten zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sind.

35. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast ein Polyvinylacetat umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol% ausmacht.

36. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.

37. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfaßt, der eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist, besonders bevorzugt mit einem

Verteilungsverhältnis von $d_{10}:d_{50} > 0,66$.

38. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Ausbildung des Hohlkörpers verwendete Material die wasserlöslichen polymeren Thermoplasten in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew. % und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Hohlkörpermaterials, enthält.

39. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserlösliche polymere Thermoplast Weichmacher in Mengen von mindestens > 1 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 20 Gew.-% und insbesondere von ≥ 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten Hohlkörpermaterials, enthält.

40. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche polymere Thermoplast als Weichmacher Mono-, Di-, oder Triglyceride, vorzugsweise Mono-, Di-, oder Triglyceride, die mindestens mit einem C_6 - C_{30} -Fettsäurerest verknüpft sind, besonders bevorzugt die, die mindestens mit einem C_{12} - C_{24} -Fettsäurerest verknüpft sind, insbesondere Glycerinmonostearat oder Glycerinmonooleat, aufweist.

41. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper und/oder die Kompartimente zu 20 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 99 %, besonders bevorzugt zu 40 bis 98 % und insbesondere zu 50 bis 95 % ihres Volumens mit Mittel, insbesondere Wasch- und/oder Reinigungsmittel, befüllt werden.

42. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Hohlkörper und/oder die Kompartimente mit mindestens einer, bevorzugt mehreren, waschaktive(n), reinigungsaktive(n), spülaktive(n), pflegeaktiv(en), pharmazeutisch aktiven Zubereitungen) und/oder mit mindestens einem Lebensmittel, Pflanzenschutzmittel, Düngemittel, Haarbehandlungsmittel, Körperpflegemittel, Kosmetika, Baustoff, Tapetenkleister oder Klebstoff in Form von Pulver, Granulat, Extrudaten, Pellets, Perlen, Tabletten, Tabs, Ringen, Blöcken, Briketts, Lösungen, Schmelzen, Gelen, Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Schäumen und/oder Gasen teilweise oder vollständig füllt.

43. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper und/oder wenigstens ein Kompartiment durchsichtig und/oder durchscheinend ist.

44. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens eine Wandung des Hohlkörpers und/oder wenigstens eine Wandung wenigstens eines Kompartiments mehrschichtig ausbildet.

45. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens zwei Schichten der Wandung des Hohlkörpers und/oder wenigstens zwei Schichten wenigstens eines Kompartiments so ausgestaltet, das ein Zwischenraum zwischen den Schichten ausgebildet wird.

46. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flexible, wasserlösliche Hohlkörper einstöckig oder mehrstöckig ausgebildet ist.

47. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper keine Siegelnaht, keine Quetschnaht und/oder keine umlaufende Naht aufweist.

48. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein Wasch- und/oder Reinigungsmittel ist und als waschaktive Substanzen Aniontenside und/oder Nio-tenside umfasst.

49. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zum Befüllen des Hohlkörpers ein wäßriges Wasch- und/oder Reinigungs- und/oder Textilpflegemittel ist mit einem Wassergehalt oberhalb von 3 Gew.%, vorzugsweise oberhalb von 6 Gew.%, besonders bevorzugt oberhalb von 10 Gew. %, äußerst bevorzugt oberhalb von 16 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

50. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellte flexible, zu ≥ 80 Vol. % mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper durch eine

Kraft $F_1 \leq 500$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm, insbesondere durch eine Kraft $F_1 \leq 100$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm, vorzugsweise durch eine Kraft $F_1 \leq 60$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm, weiter bevorzugt durch eine Kraft $F_1 \leq 40$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm und noch weiter bevorzugt durch eine Kraft $F_1 \leq 20$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm, senkrecht, mittig, in Richtung seiner kürzesten Achse des Hohlkörpers, verformbar ist.

51. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 1000$ mm/min, insbesondere $v \leq 500$ vorzugsweise $v \leq 100$ mm/min, bevorzugt $v \leq 50$ mm/min, weiter bevorzugt $v \leq 10$ mm/min und insbesondere bevorzugt $v \leq 1$ mm/min, aufweist.

52. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stauchwiderstand der hergestellten flexiblen, ungefüllten oder zu ≥ 80 Vol. mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper 75 bis 400 N, vorzugsweise von zwischen 100 bis 300 N und insbesondere von zwischen 150 bis 250 N beträgt.

53. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Portion durch eine Kraft $F_1 \geq 100$ N längs eines Weges $s_1 = 22$ mm verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit $v \leq 100$ mm/min aufweist.

54. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper durch Schrumpf eine Volumenverringerung von mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, besonders bevorzugt mindestens 1,5 %, weiter bevorzugt mindestens 2 %, insbesondere mindestens 3 %, insbesondere bevorzugt mindestens 5 %, äußerst bevorzugt mindestens 6 % und vorteilhafterweise mindestens 10 % aufweist.

55. Verfahren zur Herstellung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hergestellte flexible, ungefüllte oder zu ≥ 80 Vol.-% mit mindestens einem Mittel oder Glycerin als Prüfmittel gefüllte Hohlkörper durch den Schrumpfschritt einen Längenreduktion entlang der längsten Achse von mindestens 0,2 %, beispielsweise mindestens 0,5 %, vorzugsweise mindestens 1 %, besonders bevorzugt mindestens 1,5 %, weiter bevorzugt mindestens 2 %, insbesondere mindestens 3 %, insbesondere bevorzugt mindestens 5 %, äußerst bevorzugt mindestens 6 % und vorteilhafterweise mindestens 10 % aufweist.

56. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an das flüssigkeitsdichte Verschließen des blasgeformten Hohlkörpers ein zusätzlicher Detektionsschritt auf Leckagen erfolgt.

57. Verfahren nach Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, daß die Detektion auf Leckagen mit einem Hochspannungsleckagedetektor oder in einer Vakuumkammer erfolgt.

58. Verfahren nach einem der Ansprüche 56 oder 57, dadurch gekennzeichnet, daß die Detektion auf Leckagen mittels eines Prüfgases, vorzugsweise in einem Vakuumtunnel erfolgt.

59. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem flüssigkeitsdichten Verschließen des Hohlkörpers dem Hohlkörper ein gekühltes Gas zugegeben wird.

60. Verfahren nach Anspruch 59, dadurch gekennzeichnet, daß das gekühlte Gas bei seiner Zugabe in den Hohlkörper eine Temperatur unterhalb von 20°C , bevorzugt unterhalb von 10°C , besonders bevorzugt unterhalb von 0°C , insbesondere unterhalb von -10°C , insbesondere bevorzugt unterhalb von -20°C , vorteilhafterweise unterhalb von -60°C aufweist.

61. Verfahren nach Anspruch 59 oder 60, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas Trockeneis oder ein verflüssigtes Gas ist.

62. Verfahren nach einem der Ansprüche 59 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas ein Prüfgas, vorzugsweise für die Leckagedetektion ist.

63. Portion, vorzugsweise Wasch-, Pflege und/oder Reinigungsmittel enthaltend, nach einem der vorherigen Ansprüche.

64. Verwendung der Portion, insbesondere enthaltend Wasch-, Pflege und/oder Reinigungsmittel, zum Behandeln, Heilen, Waschen, Pflegen und/oder zur Reinigung und/oder zu kosmetischen Zwecken, insbesondere zum Waschen, Spülen und/oder Reinigen von weichen und/oder harten Oberflächen.

65. Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, umfassend die Schritte, dass man

- wenigstens eine Waschmittel-Portion des Wasch- und/oder Reinigungsmittel enthaltenden Hohlkörpers nach einem der vorherigen Ansprüche in die Waschmaschine, insbesondere in die Einspülkammer und/oder Waschtrommel, eingibt;

- man die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und

- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die waschaktive(n) Zubereitungen) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte abgibt, so dass diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt kommt.

66. Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, dass man

- wenigstens eine Reinigungsmittel-Portion des Wasch- und/oder Reinigungsmittel enthaltenden Hohlkörpers nach einem der vorherigen Ansprüche in die Reinigungsflotte eingibt;

- man die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und

- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die reinigungsaktive(n) Zubereitungen) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte abgibt, so dass diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt kommt.

67. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, dass

- man wenigstens eine in dem Hohlkörper und/oder Kompartimenten enthaltende Spülmittel-Portion nach einem der vorherigen Ansprüche in die Geschirrspülmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer und/oder in deren Spülraum eingibt;

- man die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und

- bei Eintreten dieser Bedingungen sich der Hohlkörper und/oder die Kompartimente in der wässrigen Umgebung öffnet und die spülaktive(n) Zubereitungen) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte abgibt, so dass diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt kommt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Diagramm 1

