(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/06431 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C11D

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07633

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2001 (04.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 33 827.5	14. Juli 2000 (14.07.2000)	DE
100 48 448.4	29. September 2000 (29.09.2000)	DE
100 58 647.3	25. November 2000 (25.11.2000)	DE
101 07 878.1	20. Februar 2001 (20.02.2001)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WEBER, Henriette** [DE/DE]; Liebfrauenstr. 35, 40591 Düsseldorf (DE). **HOFFMANN, Sandra** [DE/DE]; Oststr. 59, 40210 Düsseldorf (DE). **MEIER, Frank** [DE/DE]; Auf'm Winkel 14, 40589 Düsseldorf (DE). **BAYERSDÖRFER, Rolf** [DE/DE]; Am Nettchesfeld 17, 40589 Düsseldorf (DE). **BLOCK, Christian** [DE/DE]; Wartburgplatz 12, 50733 Köln (DE). **RÄHSE, Wilfried** [DE/DE]; Bahlenst. 168, 40589 Düsseldorf (DE). **SEMRAU, Markus** [DE/DE]; Ilooweg 7, 24644 Timmaspe (DE). **JUNG, Dieter** [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, 40723 Hilden (DE). **FAESER, Karl-Martin** [DE/DE]; Am Hauweg 7 c, 47249 Duisburg (DE). **BIRNBRICH, Paul** [DE/DE]; Untenitter 3, 42719 Solingen (DE). **NICKEL, Dieter** [DE/DE]; Donaustr. 21, 40699 Düsseldorf-Erkrath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HOLLOW BODIES WITH COMPARTMENTS

(54) Bezeichnung: KOMPARTIMENT-HOHLKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a portion of a detergent which is contained in one or more dimensionally stable hollow bodies with at least one compartment. Said portion comprises the following: (a) at least one formulation with a detergent action; (b) at least one envelope entirely or partially encompassing at least one formulation according to (a), consisting of a non-pressed material which disintegrates in washing'cleaning or rinsing conditions and which gives the hollow body(ies) dimensional stability; and (c) optionally, one or more devices for forming compartments in the dimensionally stable hollow body(ies). The invention also relates to a method for producing a detergent portion of this kind, according to which the envelope is preferably produced by injection molding or solidifying; and to washing'cleaning and rinsing methods using an inventive detergent portion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine in einem oder mehreren formstabilen Hohlkürper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Washmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, umfassend (a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung; (b) wenigstens eine wenigstens eine Zubereitung nach (a) ganz oder teilweise umgebende Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepressten, Material; und (c) gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s). Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, wobei dei Umfassung vorzugsweise durch Spritzgiessen oder Erstarren hergestellt wird sowie Waschverfahren, Reinigungsverfahren und Spülverfahren unter Verwendung einer erfindungsgemässen Waschmittel-, Reinigungsmittel- bzw. Spülmittel-Portion.

WO 02/06431 A2

Kompartiment-Hohlkörper

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen, die in formstabilen Hohlkörpern mit wenigstens einem Kompartiment enthalten sind. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung solcher Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen enthaltender Kompartiment-Hohlkörper. Weiter betrifft die Erfindung Wasch-, Reinigungs- und Spülverfahren, in denen die Waschmittel-, Reinigungsmittel- und Spülmittel-Zubereitungen in formstabilen Hohlkörpern mit einem oder mehreren separaten Kompartiment(en) dosiert werden.

Im Stand der Technik wird umfangreich beschrieben, daß Waschmittel, Reinigungsmittel oder Spülmittel dem Verbraucher bisher üblicherweise in Form sprühgetrockneter oder granulierter fester Produkte bzw. als flüssige Ware zur Verfügung gestellt werden. Dem Wunsch des Verbrauchers nach Möglichkeiten einer bequemen Dosierung folgend, haben sich neben den beiden genannten klassischen Varianten Produkte in vorportionierter Form am Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls umfangreich beschrieben. Es finden sich Beschreibungen von Wasch-, Reinigungs- oder Spülmitteln in Form verpreßter Formkörper, also Tabletten, Blökke, Briketts, Ringe und dergleichen sowie von in Beuteln verpackten Portionen fester und/oder flüssiger Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel.

Im Fall der Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in Beuteln verpackt in den Markt gelangen, haben sich Beutel aus wasserlöslicher Folie durchgesetzt. Diese machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Wasch- oder Reinigungsgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine 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. Der die Wasch-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion umgebende Beutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf. Auch in Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackte Wasch- und Reinigungsmittel sind im Stand der Technik in großer Zahl beschrieben. So offenbart die ältere Patentanmeldung DE 198 31 703 eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, insbesondere in einem Beutel aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol (PVAL), worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung Teilchengrößen > 800 µm aufweisen. Derartige Beutel oder „pouches" sind zwar sehr verbraucherfreundlich und erleichterten das Dosieren, sind jedoch nicht in allen Fällen die geeignete Form zum Dosieren von

Waschmittel-, Reinigungsmittel- und Spülmittelzubereitungen, insbesondere dann, wenn feste und flüssige wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen nebeneinander zu dosieren sind. Weiter lassen derartige Beutel das Einarbeiten von in instabilen oder leichtflüchtigen Phasen vorliegenden Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Zubereitungen in die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nicht zu.

Die Druckschrift DE-A 20 65 153 beschreibt mehrere Komponenten umfassende Tensid-Formkörper, die aus einer Außenhülle aus Natriumsilicat und darin eingeschlossenen Waschmittel-Komponenten bestehen. Die Silicat-Hülle wird durch Druckformen in zwei Halbkugeln hergestellt, die nach Einfüllen der für einen Waschgang ausreichenden Menge der Waschmittel-Komponenten zusammengesetzt und zu dem Formkörper verbunden werden. Das Verfahren ist äußerst unpraktisch und führt nicht zu brauchbaren Waschmittel-Portionen.

Die Druckschrift DE-A 20 07 413 beschreibt Detergentformlinge aus einem Kern aus einer oder mehreren Waschmittel-Komponente(n) und einer Schale aus preßgeformtem, überwiegend aus Natriummetalilicat bestehendem Hüllmaterial. Das Verpressen des Hüllmaterials zu Halbschalen und das Befüllen und Verschweißen der Halbschalen zu dem fertigen Formling erfordern eine aufwendige Technologie, und viele der Formlinge zerbrechen, bevor sie in den Waschvorgang gelangen.

Die Druckschriften DE-A 198 34 181, DE-A 198 34 180 und DE-A 198 34 172 beschreiben Waschmittel-, Geschirrspülmittel- bzw. Reinigungs-/Entkalkungs-mittel-Zubereitungen aus einer durch Preßformen hergestellten, aus zwei gleichen Hälften bestehenden Tablette aus einer oder mehreren Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Komponenten und einem gegebenenfalls mit einer zusätzlichen Umhüllung versehenen Kern aus einer weiteren Waschmittel-, Spülmittel- bzw. Reinigungsmittel-Komponente. Abgesehen von der Tatsache, daß die Herstellung auch in diesem Fall nur in einem komplizierten, mehrstufigen Verfahren erfolgen kann, läßt sich nur ein fester Kern in die Tabletten-Umhüllung einarbeiten, wenn nicht ein vorzeitiges Anlösen der Tablette von innen initiiert werden soll.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, in denen leicht flüchtige neben weniger flüchtigen waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Komponenten konfektioniert werden können oder mechanisch instabile Komponenten eingearbeitet werden können, ohne daß sie – beispielsweise bei Verpressen zu Formkörpern – hinsichtlich ihrer Integrität beeinträchtigt werden. Der Erfindung lag weiter die Aufgabe zugrunde, Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Komponenten räumlich voneinander zu trennen und sie trotzdem in der gleichen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion zu konfektionieren, mit dem Ziel, einen Stoffaus-

tausch oder eine gegenseitige Beeinträchtigung, die unter Umständen mit Verlusten der Aktivität verbunden sein können, so gering wie möglich zu halten. Dies hätte auch den Vorteil, daß die Lagerstabilität von Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Zubereitungen erheblich gesteigert werden könnte und auch die Gehalte an Aktivsubstanz in einzelnen Fällen gesenkt werden könnten, da im Stand der Technik bei deren Berechnung wegen eines zu erwartenden Aktivitätsverlustes einzelner Komponenten immer eine Überdosierung vorgesehen werden mußte.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in formstabile Hohlkörper mit einem oder mehreren separaten Kompartiment(en) füllen kann und damit Dosismengen der jeweiligen Mittel bereitstellen kann, die gegenüber kompakten Formkörpern oder in Beuteln verpackten Zubereitungen erhebliche anwendungstechnische Vorteile aufweisen.

Die Erfindung betrifft eine in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, die umfaßt:

(a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung;
(b) wenigstens eine wenigstens eine Zubereitung nach (a) ganz oder teilweise umgebende Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material; und
(c) gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s).

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung einer in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach der obigen und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung, das die Schritte umfaßt, daß man auf an sich bekanntem Weg einen oder mehrere formstabile(n) Hohlkörper herstellt, wobei unter Verpressen ablaufende Verfahren zur Herstellung des/der Hohlkörper(s) ausgenommen sind, diese(n) Hohlkörper gegebenenfalls mit einer oder mehreren Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s) versieht und das/die Kompartiment(e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung befüllt und gegebenenfalls anschließend den/die formstabilen Hohlkörper unter Ausbilden einer teilweisen oder vollständigen Umfassung um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en) schließt.

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, das die Schritte umfaßt, daß

- man eine Waschmittel-Portion nach der obigen und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in die Waschmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer oder Waschtrommel, eingibt;
- man die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die waschaktive(n) Zubereitung(en) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte freigesetzt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt gebracht werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, das die Schritte umfaßt, daß
- man eine Reinigungsmittel-Portion nach der obigen und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in die Reinigungsflotte eingibt;
- man die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Zubereitung(en) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte freigesetzt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt gebracht werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, das die Schritte umfaßt, daß
- man eine Spülmittel-Portion nach der obigen und der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in die Geschirrspülmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer oder in deren Spülraum eingibt;
- man die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die spülaktive(n) Zubereitung(en) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte freigesetzt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt gebracht werden.

Unter dem Begriff „Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels, Reinigungsmittels oder Spülmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen bei maschinellen Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgängen eingesetzt.

Unter dem Begriff „Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportion" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Teilmenge einer Waschmittel- oder Reinigungsmittel-

oder Spülmittel-Portion verstanden, die in einer von anderen Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportionen getrennten Phase in räumlicher Verbindung mit anderen Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportionen derselben Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion vorliegt, beispielsweise in einem separaten Kompartiment in einem formstabilen Hohlkörper gemäß der Erfindung, und die durch geeignete Maßnahmen so zubereitet ist, daß sie getrennt von anderen Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportionen derselben Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion in die Flotte gegeben und gegebenenfalls in ihr gelöst bzw. suspendiert werden kann. Dabei kann eine Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportion die gleichen Inhaltsstoffe wie eine andere Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportion derselben Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion enthalten; bevorzugt enthalten jedoch zwei Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportionen derselben Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion unterschiedliche Inhaltsstoffe, insbesondere unterschiedliche waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen.

Erfindungsgemäß enthalten die Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer waschaktiver, reinigungsaktiver oder spülaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Portionen nur waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Waschmittel- oder Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Teilportionen im Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang zu erfüllen haben.

Unter dem Begriff „waschaktive bzw. reinigungsaktive bzw. spülaktive Zubereitung" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch- oder Reinigungs- oder Spülvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel oder Reinigungsmittel oder Spülmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buil-

dersubstanzen (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.

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

Erfindungsgemäß sind die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem 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- oder Spülverfahren, 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.

Die Größe der Hohlkörper ist in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung derart, daß die Hohlkörper in die Einspülkammer einer handelsüblichen Waschmaschine oder Geschirrspülmaschine, in in der Wäsche mitlaufende Netze oder Säcke o. ä. eingegeben werden können. Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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.

Unter dem Begriff „formstabiler Hohlkörper" wird erfindungsgemäß verstanden, daß die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthaltenden Formkörper 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, die sich auch unter den

genannten Bedingungen über längere Zeit nicht verändert. Dabei ist es erfindungsgemäß ohne Einfluß, ob diese Strukturstabilität aus den sich aufgrund verschiedener nachfolgend genannter Parameter ergebenden Eigenschaften des formstabilen Hohlkörpers allein oder (auch) aus dem Vorhandensein von Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder (auch) aus der Befüllung mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen resultiert. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weisen bereits die formstabilen 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 Spülmittel-Portionen auswirkt.

Die Druckbeständigkeit der formstabilen Hohlkörper gemäß der Erfindung wird in der (an sich üblichen) Weise so gemessen, daß unbefüllte und gegebenenfalls mit Kompartimentierungs-Einrichtungen versehene Hohlkörper mit Folien oder Deckeln verschlossen werden und an diese Hohlkörper bei Raumtemperatur ein innen anliegendes, stetig steigendes Vakuum angelegt wird, bis der Hohlkörper zu kollabieren beginnt. Die Eigen-Formstabilität der Hohlkörper sollte besonders bevorzugt so sein, daß bei derartigen Vakuum-Kollaps-Tests unbefüllter und gegebenenfalls mit Kompartimentierungs-Einrichtungen versehener Hohlkörper ein Kollabieren nicht vor Erreichen eines Vakuums von 900 mbar, vorzugsweise von 750 mbar und insbesondere von 500 mbar beginnt. Insofern unterscheiden sich die erfindungsgemäß verwendeten Hohlkörper grundlegend von Folien oder sogenannten „pouches", wie sie zur Bereitstellung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln oder Spülmitteln ebenfalls verwendet werden. Diese Kollabieren bereits bei einem Druck, der nur geringfügig unter dem Atmosphärendruck liegt. In ähnlicher Weise unterscheiden sich die erfindungsgemäßen formstabilen Hohlkörper jedoch auch von (nachträglich auf Formkörper aufgebrachten) Coatings: Die erfindungsgemäßen Hohlkörper stellen eine eigenständige, selbst-tragende Umhüllung dar, die im Regelfall bereits vor der Befüllung mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) existiert und anschließend befüllt wird. Im Gegensatz dazu werden Coatings auf bereits existierende Formkörper (z. B. Preßkörper, Granulate, Extrudate usw.) aufgebracht und dann getrocknet bzw. ausgehärtet; sie bilden erst danach eine den Formkörper umgebende Umhüllung.

Besonders bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn die Wände der erfindungsgemäß verwendeten Hohlkörper – in gleicher Weise wie die später im einzelnen zu erläuternden Einrichtungen zur Kompartimentierung – weiter eine gute Diffusionsbarriere bilden, insbesondere für die waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen nachteilig beeinflussende Stoffe, insbesondere gasförmige Stoffe und ganz besonders Wasserdampf. Eine Diffusion von Wasserdampf sollte vorzugsweise maximal in einer Menge von 350 g/(m^2 * 24 h) möglich sein,

weiter bevorzugt nur in einer Menge im Bereich von maximal 100 g/(m^2 * 24 h), noch mehr bevorzugt in einer Menge von maximal 50 g/(m^2 * 24 h).

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ausführungsformen der Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in den formstabilen Hohlkörpern berücksichtigen auch, daß mit besonderem Vorteil – wenn auch nicht zwingend - die in den Hohlkörpern enthaltenen Portionen durch eine – vorzugsweise steuerbare – Wasserlöslichkeit des Hohlkörpermaterials zu einem bestimmten Zeitpunkt des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs 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, pH-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 Polyvinalalkoholen (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.

Weiter ist es möglich, daß die Materialien der Wände der formstabilen Hohlkörper aus einem waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Wirkstoff bestehen, wofür PVAL als Builder ein Beispiel ist, oder einen solchen enthalten. Im letztgenannten Fall können beispielsweise waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Wirkstoffe, die nur in kleinen Mengen in den Zubereitungen zugegen sind und deren gleichmäßige Einarbeitung deswegen nicht unproblematisch ist, in 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- oder Spülgangs 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- oder Reinigungs- oder Spülvorgangs erwünscht sind, jedoch auch optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Farbstoffe und andere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen. Das Grundprinzip der Einarbeitung von derartigen (üblicherweise in kleinen Mengen eingearbeiteten) Komponenten in die Materialien, die die Umfassung der Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist es auch möglich, daß die Wände der formstabilen Hohlkörper, die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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, spülaktiver 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 Polymerer auszubilden, die in besonders bevorzugten Ausführungsformen so gewählt werden können, daß sie sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Stabilität, Wärmebeständigkeit, Wasserlöslichkeit, Gassperreigenschaften usw.) optimal ergänzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion einen formstabilen Hohlkörper aus einer wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umgebenden Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierba-

ren, nicht gepreßten Material mit wenigstens einem Kompartiment, wobei das/die Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthält/enthalten.

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 formstabilen 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, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennen, oder daß verschiedene waschaktive, spülaktive 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- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, nicht gepreßten Material, das die Wand des formstabilen Hohlkörpers bildet. In dem Kompartiment bzw. in der Kammer ist/sind eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthalten. In den meisten Ausführungsformen der Erfindung enthält ein Kompartiment in vorteilhafter Weise mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen; denkbar ist jedoch auch der Fall der Gegenwart nur einer derartigen Zubereitung in einem Kompartiment bzw. in einer Kammer.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der formstabile Hohlkörper in seinem Innern mehrere Kompartimente bzw. Kammern, die jeweils eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthalten. Beispiele hierfür sind quaderförmige oder trochoidförmige formstabile Hohlkörper, die zwei, drei oder vier oder sogar mehr Kompartimente aufweisen, die jeweils eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthalten. Ein großer Vorteil dieser Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die verschiedenen waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 Aggregatzustandes – 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 Spülvorgangs in die jeweilige Flotte freigesetzt werden sollten, räumlich voneinander zu trennen und jeweils zum optimalen Zeitpunkt in die Flotte zu geben.

Die Größe und Form der einzelnen Kompartimente innerhalb eines formstabilen Hohlkörpers ist nicht kritisch und kann weitgehend auf die Notwendigkeiten des Einzelfalls abgestellt werden. So können für bestimmte waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive 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 Spülgangs 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.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform einer in einem formstabilen Hohlkörper mit wenigstens einem, vorzugsweise mehreren Kompartiment(en) enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion werden zwei oder mehrere, eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthaltende Kompartimente von dem Hohlkörper umfaßt, die einander umschließend angeordnet sind. Die Kompartimente mit der/den waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en) 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 spülaktiven Substanzen auf die Kompartimente so verteilt sein, daß die im Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang 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.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, die zwei oder mehrere formstabile Hohlkörper aus einer wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umgebenden Umfassung aus einem oder mehreren unter Wasch-, Reinigungs- oder

Spülbedingungen desintegrierbaren, nicht gepreßten Material(ien) mit wenigstens je einem Kompartiment umfaßt, wobei die Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthalten.

Dabei können die Größe, Form und Anordnungen des/der Kompartiment(e) und der wenigstens einen waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung genauso gestaltet sein wie im Rahmen der oben beschriebenen Ausführungsformen, d. h. es können in einem formstabilen Hohlkörper ein oder mehrere Kompartimente beliebiger Form und Größe mit je einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en) angeordnet sein. Im vorliegenden Fall sind jedoch mehrere derartiger formstabiler Hohlkörper gemeinsam zugegen.

Dabei entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, wenn die zwei oder mehreren formstabilen Hohlkörper aus mehreren unterschiedlichen Materialien oder (gegebenenfalls ähnlichen) Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen, die – mit besonderem Vorteil – unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbar sind. Derartige Materialien des/der Hohlkörper(s) schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf ein oder mehrere wasserlösliche(s) 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).

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

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 Ethylacry-

lat, Methylacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, und Salze der Acrylsäure wie Natriumacrylat, Methacrylsäure und deren Salze und deren Ester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid (TMAEMC), 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.

Erfindungsgemäß besteht die die wenigstens eine waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Zubereitung umgebende Umfassung aus einem dem Hohlkörper Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material. Unter „nicht gepreßtem" Material wird erfindungsgemäß ein Material verstanden, das nicht – wie im Stand der Technik - durch Verpressen von (beispielsweise) waschaktiven, spül-aktiven oder reinigungsaktiven Komponenten oder Zubereitungen unter Erhalt eines Preßkörpers hergestellt wird, in den dann andere waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Komponenten oder Zubereitungen eingebettet werden, sondern durch beliebige andere Formtechniken, wie sie nachfolgend im einzelnen erläutert werden. Beispielhaft seien Tiefziehen, Gießen, Spritzgießen, Sintern usw. genannt. Bei anorganischen Materialien, die ebenfalls verwendet werden können, kann auch das Gießen eine bevorzugte Herstellungsweise sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die zwei oder mehreren formstabilen 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 formstabiler Hohlkörper die Wände 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.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, daß in dem Fall, in dem mehrere formstabile Hohlkörper zugegen sind, diese formstabilen 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 Spülmittel-Portion führen.

Weiter bevorzugt ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen, in der die zwei oder mehreren formstabilen Hohlkörper einen - besonders bevorzugt, jedoch nicht zwingend lösbaren – Verbund bilden. Ein Verbund aus zweien oder mehreren formstabilen Hohlkörpern kann mit besonderem Vorteil verwendet werden, wenn entweder Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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 formstabilen Hohlkörpern enthaltenen Waschmittel- oder Spülmittel-Portion verwendet werden soll. Besonders bevorzugt könnte ein solcher Verbund durch Verkleben, Verschmelzen, Verschweißen oder Verklammern der formstabilen Hohlkörper hergestellt werden; ein mechanisches Verklammern erlaubte 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 Spülvorgang verwendeter Verbund vollständig aufgelöst und mit der Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte aus der Maschine abgezogen wird.

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

Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, die Materialien der Einrichtungen zum Kompartimentieren unabhängig von den Materialien der formstabilen Hohlkörper auszuwählen. Dies hat den Vorteil, daß besonderen Erfordernissen bei den Eigenschaften, beispielsweise bei der Wasserlöslichkeit, der Kompartimentierungs-Einrichtungen Rechnung getragen werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist/sind die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) eine (oder mehrere) eine Aktivitätsminderung wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung inhibierende Einrichtung(en). Beispiele hierfür sind alle die Fälle, in denen Komponenten waschaktiver, reinigungsaktiver oder spülaktiver 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.

In anderen erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsformen ist/sind die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) (eine) die Qualität und/oder Quantität der Freisetzung von Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 spülaktiven Zubereitungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs in die Flotte abgegeben werden (qualitative Steuerung), oder es können unterschiedliche Mengen bestimmter (qualitativ gleicher) Zubereitungen in die Flotte abgegeben werden (quantitative Steuerung).

Im erstgenannten Fall weist ein formstabiler 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-, spül-) aktive Komponenten für den ersten, zweiten und gegebenenfalls weitere (Wasch-, Reinigungs-, Spül-) Gänge, die unterschiedliche Zusammensetzungen haben, und setzen diese zu unterschiedlichen Zeiten bzw. bei unterschiedlichen Temperaturen des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs frei.

Im zweitgenannten beispielhaften Fall können die formstabilen 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 Kompartment-Wänden zuerst kleine Löcher, die einen nur schwachen Stoffaustausch zwischen einzelnen Kompartimenten und der Außenumgebung gestatten und damit nur kleine Mengen einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 spülaktiven Zubereitung in der Flotte eingestellt werden.

Mögliche „Schalter" der Freisetzung der Komponenten durch die Kompatimentierungseinrichtungen sind in besonders bevorzugten Ausführungsformen physikochemische Parameter, die die Desintegration der Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder der Wände der formstabilen 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 formstabilen Hohlkörper und/oder die Kompartimentierungs-Einrichtungen mit einem bestimmten Medium, beispielsweise mit einer wäßrigen Flotte, in Kontakt stehen, wobei eine zuverlässige Zeitsteuerung eine lineare Lösungskinetik voraussetzt;
- die Temperatur, d. h. das Erreichen eines bestimmten Temperaturwertes im Verlauf des Temperaturprofils des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs; die Steuerung über die Temperatur stellt insbesondere bei Geschirrspülmitteln wegen der mit jeder Stufe des Spülvorgangs steigenden Temperatur eine zuverlässige und damit bevorzugte Ausführungsform dar;
- der pH-Wert, d. h. die Einstellung eines bestimmten pH-Wertes im Verlauf eines Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs durch Komponenten der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung oder das Verlassen eines bestimmten pH-Wertes nach Zerfall einer den pH-Wert beeinflussenden oder bestimmenden Komponente;
- die Ionenstärke;
- die mechanische Stabilität, welche – in Abhängigkeit von der Zeit, von der Temperatur oder von anderen Parametern – ein die Desintegration bestimmender Faktor sein kann;
- die Permeabilität für eine bestimmte – vornehmlich gasförmige oder flüssige – Komponente; usw..

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist/sind die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) (eine) die Aktivität wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 spülaktiven 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 formstabilen 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.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtung(en) einen Teil oder die Gesamtmenge wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung enthält/enthalten. Mit besonderem Vorteil kann dies dadurch erreicht werden, daß eine oder

mehrere Komponente(n) wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung in das Material der Kompartimentierungs-Einrichtung eingearbeitet wird/werden. Beispiele für derartige Substanzen wurden bereits oben im Zusammenhang mit dem den/die stabilen Hohlkörper bildenden Material genannt und umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Komponenten, die in relativ kleinen Mengen in den Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthalten sind und sich daher relativ schlecht in große Massenansätze waschaktiver, reinigungsaktiver oder spülaktiver 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 Spülvorgangs. Durch geeignete Wahl der Materialien kann auch die Freisetzung mit „controlled release"-Kinetik erfolgen.

Eine weitere, ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtung(en) zum Teil oder insgesamt aus wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 Spülmittel-Portion gemäß der Erfindung ist, sondern gleichzeitig auch noch als Komponente an dem Erfolg des Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgangs 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.

Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht/bestehen die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) aus einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung oder einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen. Dies kann in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beispielsweise dann der Fall sein, wenn waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen mittels geeigneter Maßnahmen, beispielsweise durch Coextrudieren, Preßformen oder Walzen mehrerer Komponenten zu Gebilden geformt werden, deren Komponenten verfestigte Grenzflächen zu benachbarten Komponenten haben. In diesen Fällen können aktivitätsmindernde oder in sonstiger Weise nachteilige Einflüsse der waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen aufeinander minimiert oder gar ausgeschlossen werden. Dabei besteht die Möglichkeit, daß entweder einzelne Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung unter Ausbildung aneinandergrenzender Grenzflächen vereinigt werden oder daß waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen, die Mi-

schungen mehrerer Komponenten sind, unter Ausbildung von Grenzflächen vereinigt werden. Beides kann im Rahmen der erfindungsgemäßen formstabilen Hohlkörper zu Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften führen, beispiesweise mit guter Lösekinetik der Komponenten in den wäßrigen Flotten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in einer in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, in der der formstabile 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 Spülmittel-Portionen gemäß der Erfindung, d. h. nach Befüllen des/der Kompartimente(s) im Innern des Hohlkörpers mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 Spülmittel-Portionen besonders vorteilhaft, da ein schrittweises Befüllen des/der Kompartimente mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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 formstabilen Hohlkörpers bzw. des Austritts von waschaktiver, reinigungsaktiver oder spülaktiver Zubereitung aus dem Innern des Hohlkörpers.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel oder Spülmittel-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.

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.

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, in Betracht, 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. 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 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

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

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester 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}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{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.

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.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{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 eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

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

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

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

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

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

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

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

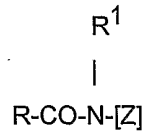
Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittel-

Portionen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

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.

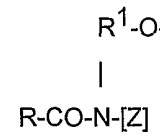
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



(I)

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

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



(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}-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propxylierte Derivate dieses Restes.

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

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

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

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

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- mittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen können üblicherweise in Waschmitteln, Reinigungsmitteln oder Spülmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot H_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y

eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ 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 Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

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

$$nNa_2O \cdot (1\text{-}n)K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2 - 2{,}5)SiO_2 \cdot (3{,}5 - 5{,}5)\ H_2O$$

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

Selbstverständlich ist in Waschmitteln auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

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

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

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

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

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sich 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 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

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 Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid. Ein an C_6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-Builder. 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.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-Builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH = 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutralreagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP

bzw. als Hepta- und Octanatriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

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

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Waschmittel, Reinigungsmittel oder Spülmittel weitere in Wasch-, Reinigungs- oder Spülmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Entfärber- und Flekcenmittel, antibakterielle Substanzen und Korrosionsinhibitoren enthalten.

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

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen, Reinigen oder Spülen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (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.

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

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem

Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen 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.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-oder Spülmittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material eines formstabilen 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 Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

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.

Die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Waschmittel- bzw. Reinigungsmittel- bzw. Spülmittel-

Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen zugesetzt werden oder – wie in der parallel anhängigen Patentanmeldung Nr. 199 29 098.9 mit dem Titel „Wirkstoff-Portionspackung" beschrieben – in die wasserlöslichen, die waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen umfassenden Materialien der formstabilen Hohlkörper, also beispielsweise in das/die wasserlöslichen Wandungsmaterial(ien) eingearbeitet werden.

Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Wandung des formstabilen Hohlkörpers umgewandelt wird, oder werden einer Teil-Portion (waschaktiven Zubereitung) eines Wasch- oder Reinigungsmittels in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino1,3,5-triazinyl-6-amino-)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl-)4'-(2-sulfostyryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

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

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

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

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Celluloseether und dergleichen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage, wie sie dem Wasch- und Reinigungsmittel-Fachmann bekannt sind und nachfolgend im einzelnen beschrieben werden.

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

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

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen auch sog. Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern oder harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien und die Fettabwaschbarkeit von Porzellan und Glas positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil oder ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits

vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

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

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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.

Zu den Ketonen zählen die Ionone, α-Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol.

Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschie-dener 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.

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

Die Duftstoffe können direkt in die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en) 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 lang-anhaltenden 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.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive oder reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material des formstabilen Hohlkörpers bzw. der Kompartimentierungs-Einrichtung(en) umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einer mehrere Kompartimente in einem formstabilen Hohlkörper umfassenden Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion machbar.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portio-nen enthalten in einem formstabilen Hohlkörper mit wenigstens einem Kompartiment eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen in solchen Mengen, daß sie für einen Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang ausreichen. Selbstverständlich ist eine Dosierung zwei-

er Einheiten (Hohlkörper) unter besonderen Bedingungen (stark verschmutzte, z. B. stark fettverschmutzte Wäsche; stark angeschmutztes Geschirr) möglich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt eine in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion die mindestens eine, bevorzugt die mehreren, waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(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. Der Form der in einem oder mehreren Kompartimenten des formstabilen Hohlkörpers enthaltenen waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven 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- oder Spülmittel-Portionen möglich wird und eine für die Darreichung solcher fluider Phasen geeignete Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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 spülenden Gegenständen in Kontakt gebracht werden. Damit wird eine neue Freiheit der Konfektionierung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln bzw. Spülmitteln erreicht.

Die hier offenbarten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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 Phasen(systeme) portionieren lassen.

Gegenstand der Erfindung sind auch befüllte Hohlkörper, welche nur teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material bestehen, während die übrigen Teile der Umfassung nicht zwingend formstabil im vorstehend definierten Sinne sein müssen. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht dabei die Bereitstellung offener, formstabiler Hohlformen („Schalen") vor, welche befüllt und später verschlossen werden, wobei dem Verschließen mit einer Folie besondere Bedeutung zukommt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion in Form eines mindestens anteilsweise befüllten, in mindestens zwei Kompartimente unterteilten Hohlkörpers, umfassend

(a) eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung, welche von einer Umfassung (A), die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht, umgeben ist;

(b) eine weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung, welche von einer Umfassung (B), die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht, umgeben ist;

(c) gegebenenfalls weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen, welche gegebenenfalls von Umfassungen, die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material bestehen, umgeben sind;

(d) gegebenenfalls weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Umfassung" die Wandung eines Körpers, der eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung vollständig umgibt. Dieser Körper, in dessen Inneren die wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung vorliegt, kann vollständig oder nur teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material bestehen.

Der Begriff „Hohlkörper" kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Körper, der aus Umfassung und Inhalt (entsprechend wasch-, reinigungs- oder spülaktiver Zubereitung) gebildet wird. Dabei umfaßt der Begriff „Hohlkörper" sowohl die Einzelteile (a) oder (b) im Sinne der Erfindung als auch das gesamte erfindungsgemäße Mittel, das durch Aneinanderfügen der Teile (a) und (b) gebildet wird. In anderen Worten ist die von der Umfassung (A) umschlossene wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung als makroskopischer Gegenstand ebenso ein (befüllter) „Hohlkörper" im Sinne der vorliegenden Erfindung wie die erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion. Letztere ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Bereiche aufweist, die unterschiedliche Füllungen enthalten können. Diese räumlich voneinander getrennten Bereiche sind „Kompartimente" im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Selbstverständlich kann auch bereits der Hohlkörper, der von der Umfassung (A) und ihrem Inhalt gebildet wird, in verschiedene Kompartimente unterteilt sein. Diese unterschiedlichen Kompartimente können dann alle ein- und dieselbe wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung enthalten. Bevorzugt ist es aber, unterschiedliche wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in die einzelnen Kompartimente zu füllen. Völlig analoge Überlegungen gelten für den Hohlkörper, der von der Umfassung (B) umschlossen wird, so daß die fertigen erfindungsgemäßen Portionen mindestens zwei Kompartimente aufweisen, aber auch drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht oder mehr Kompartimente aufweisen können. Weist die erfindungsgemäße Portion mehr als drei Kompartimente auf, so können diese durch Unterteilung nur einer der Teil-Hohlkörper oder durch Kompartimentierung beider Teil-Hohlkörper gebildet werden. Bei einem Vier-Kompartiment-Hohlkörper besteht die Möglichkeit, die die Teil-Hohlkörper, die von den Umfassungen (A) und (B) umschlossen werden, so auszugestalten, daß sie jeweils in zwei Kompartimente unterteilt sind, es ist aber auch möglich, nur den von der Umfassung (A) oder von der Umfassung (B) umschlossenen Teil-Hohlkörper in drei Kompartimente zu unterteilen. Die Zahl der Möglichkeiten steigt naturgemäß mit der Anzahl der Gesamtkompartimente – gleichzeitig nimmt auch die Komplexität bei der Herstellung zu, so daß insbesondere erfindungsgemäße Portionen mit zwei, drei und vier Kompartimenten bevorzugt sind.

Weitere Kompartimente können nicht nur durch Unterteilung der Teil-Hohlkörper, die von den Umfassungen (A) und (B) umschlossen werden, ausgestaltet werden. Es ist erfindungsgemäß zusätzlich möglich, weitere Teil-Hohlkörper, welche von Umfassungen (C), (D), (E), (F) usw. umschlossen werden, mit den von den Umfassungen (A) und (B) umschlossenen Teil-Hohlkörpern zur Gesamtportion zu vereinen.

Wie bereits erwähnt, sieht eine bevorzugte Ausführungsform die Bereitstellung offener, formstabiler Hohlformen („Schalen") vor, welche befüllt und später verschlossen werden, wobei dem Verschließen mit einer Folie besondere Bedeutung zukommt. Hier sind erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen bevorzugt, bei denen die Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere Umfassungen zu 20 bis 90 %, vorzugsweise zu 30 bis 80 % und insbesondere zu 40 bis 70 % ihrer Oberfläche aus formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Schalen bestehen, während der Rest durch eine wasserlösliche Folie gebildet wird.

Im einfachsten Fall wird der Teil-Hohlkörper demnach durch Herstellung einer offenen Schale beliebiger Form, Befüllen dieser Schale und anschließendes Verschließen mit einer Folie hergestellt. Durch gezielte Auswahl der Materialien, aus denen Schale und Folie bestehen, kann die Auflösekinetik und damit die Freisetzung der Füllung gesteuert werden. Unter dem begriff

„Verschließen" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß die Folie, die die Öffnung der Schale(n) verschließt, haftfest mit den Rändern der Schale verbunden ist.

Die Folie, die die Öffnung der Schale verschließt, wird auf die Öffnung aufgebracht und haftfest mit deren Rändern verbunden, was beispielsweise durch Ankleben, partielles Aufschmelzen oder durch chemische Reaktion erfolgen kann.

Die verschließende Folie kann selbstverständlich auch ein Laminat aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Folien sein, über unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Folienschichten kann die Öffnung der Schale zu bestimmten Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang freigegeben werden.

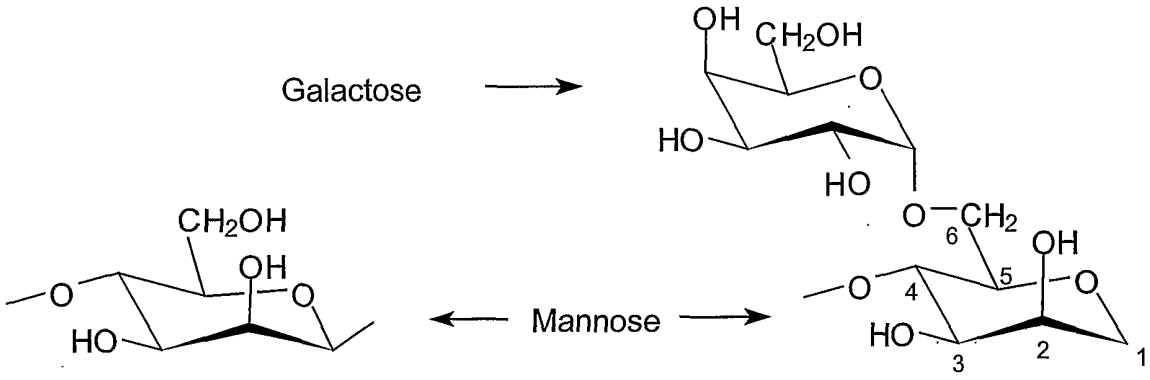
Bevorzugte Folienmaterialien sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere. Insbesondere bevorzugt sind Folien aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Im Hinblick auf die Medien, in die Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise eingebracht werden, sind insbesondere erfindungsgemäße Portionen bevorzugt, bei denen die Folie aus einem wasserlöslichen Polymer besteht.

Solche bevorzugten Polymere können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein. Werden Polymere auf nativer oder teilnativer Basis als Folienmaterial eingesetzt, so sind bevorzugte Folienmaterialien ausgewählt aus einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihren Derivate, Stärke und ihren Derivaten sowie Gelatine.

Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carragheen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100000–800000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbbildende *f*-Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro-α-D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro-α-L-galaktose). Die nicht gelierende l-Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro-a-D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute i-Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α, β, γ, μ, ν, ξ, π, ω, χ. Auch die Art vorhandener Kationen

(K, NH_4, Na, Mg, Ca) beeinflußt die Löslichkeit der Carrageenane. Halbsynthetische Produkte, die nur eine Ionen-Sorte enthalten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Folienmaterialien einsetzbar sind, werden auch Carrag(h)eenate genannt.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Folienmaterial einsetzbare Guar, auch Guar-Mehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der Guarbohne (Cyamopsis tetragonobolus) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guaran (Guar-Gummi, Cyamopsis-Gummi); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guaran selbst ist ein Polygalactomannan, d.h. ein Polysaccharid, dessen lineare Kette aus nichtsubstituierten (siehe Formel I) und in der C6-Position mit einem Galactose-Rest substituierten (siehe Formel (II) Mannose-Einheiten in β-D-(1→4)-Verknüpfung aufgebaut ist.

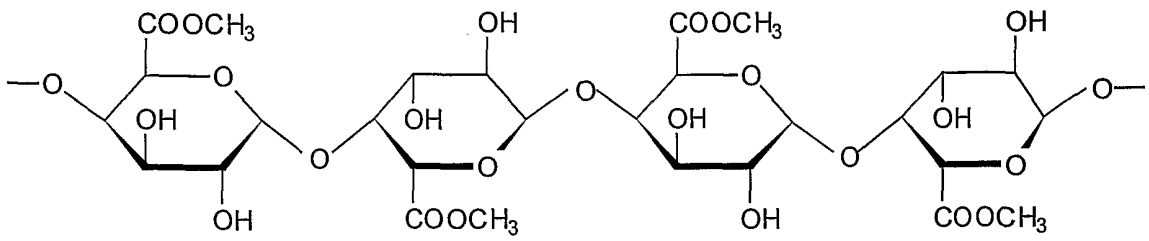


I II

Das Verhältnis von I:II beträgt ca. 2:1; die II-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Tripletts im Polygalactomannan-Molekül angeordnet. Angaben zur Molmasse des Guarans variieren mit Werten von ca. $2{,}2 \cdot 10^5$–$2{,}2 \cdot 10^6$ g/mol in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Polysaccharids – der hohe Wert wurde an einem hochgereinigten Produkt ermittelt – signifikant und entsprechen ca. 1350–13500 Zucker-Einheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guaran unlöslich.

Die ebenfalls als Folienmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4-α-glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20–80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (>50%) und niedrigveresterten Pektinen (<50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Falt-

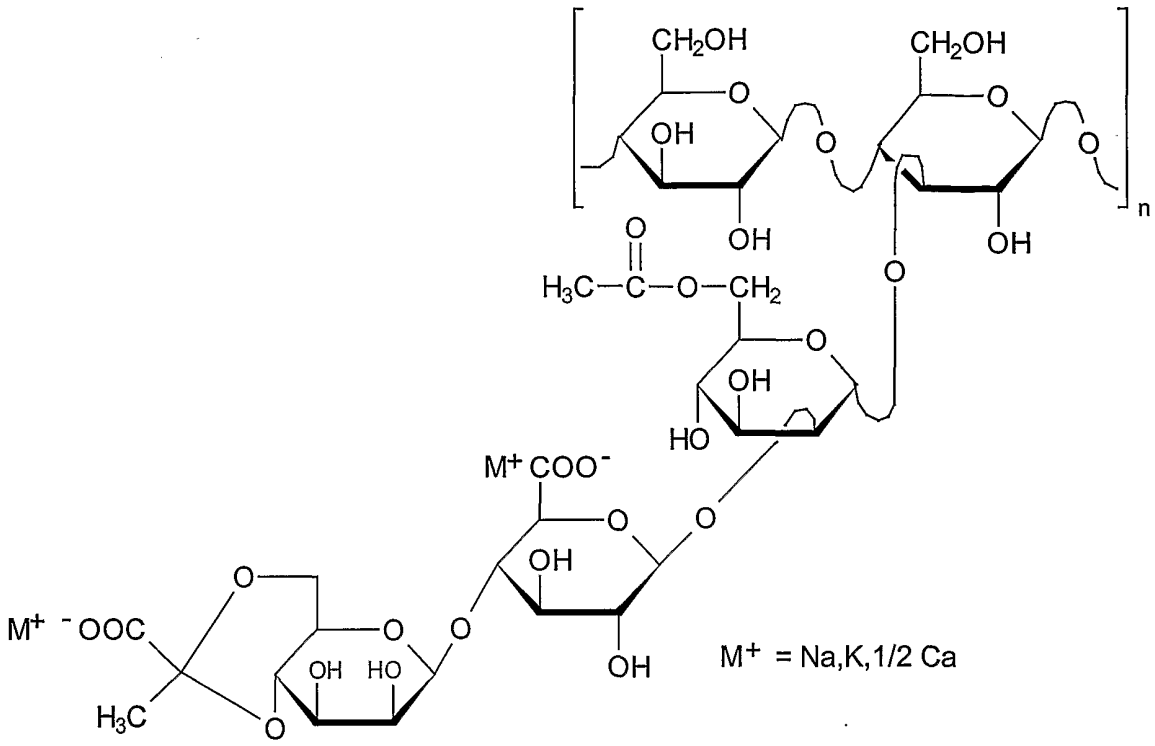
blattstruktur und stehen damit in der Mitte Stärke- und Cellulose-Molekülen. Ihre Makromoleküle enthalten noch etwas Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose und weisen schwach saure Eigenschaften auf.



Obst-Pektin enthält 95%, Rüben-Pektin bis 85% Galacturonsäure. Die Molmassen der verschiedenen Pektine variieren zwischen 10000 und 500000. Auch die Struktureigenschaften sind stark vom Polymerisationsgrad abhängig; so bilden z.B. die Obst-Pektine in getrocknetem Zustand asbestartige Fasern, die Flachs-Pektine dagegen feine, körnige Pulver.

Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschnitzeln hergestellt.

Auch Xanthan ist als Folienmaterial erfindungsgemäß einsetzbar. Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

Die Cellulosen und ihre Derivate sind ebenfalls als Folienmaterialien geeignet. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Folienmaterial auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Folienmaterialien eingesetzt werden.

Als nichtionische organische Folienmaterialien geeignet 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.

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.

Auch Stärke kann als Folienmaterial für die erfindungsgemäßen Portionen eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α-glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind als Folienmaterialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind, geeignet. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Unter den Proteinen und modifizierten Proteinen hat Gelatine als Folienmaterial eine herausragende Bedeutung. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und vari-

iert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet.

Weitere als Folienmaterialien einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Solche Polymere auf sysnthetischer Basis können für die gewünschte Foliendurchlässigkeit bei Lagerung und Auflösung der Folie bei Anwendung „maßgeschneidert" werden. Besonders bevorzugte Folienmaterialien sind ausgewählt ist aus einem Polymer oder Polymergemisch, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

a1) Polyvinylpyrrolidone,
a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere
b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere
b8) Copolymere aus
  b8i) ungesättigten Carbonsäuren
  b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
  b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze

c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze

c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere

d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere

d4) Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen

d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von

- d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- d5iii) von Polyethylenglycol und
- d5iv) einem Vernetzter

d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:

- d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C_{8-18}-Alkohols

d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

d8) Tetra- und Pentapolymere aus

- d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
- d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
- d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
- d8iv) Vinylethern, Vinylesterrn oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze

d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α-Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

e1) quaternierten Cellulose-Derivate
e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
e3) kationischen Guar-Derivate
e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylamino-acrylats und -methacrylats
e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere
e7) quaternierter Polyvinylalkohol
e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

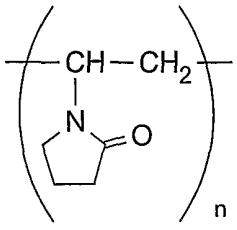
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die Folien können dabei aus einzelnen der vorstehend genannten Polymere hergestellt sein, es können aber auch Mischungen oder mehrlagige Schichtaufbauten aus den Polymeren verwendet werden. Die Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (III)

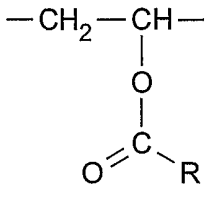


(III),

die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (IV)



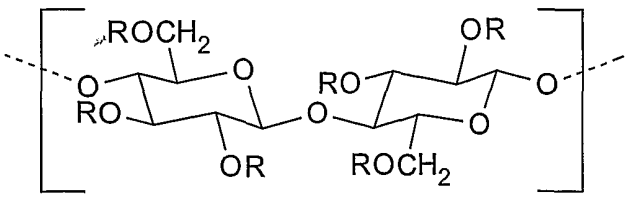
(IV)

als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH_3) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (III) und (IV)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (V) beschreiben,



(V),

in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-CH_2CH_2CH_2-OH$ oder $-CH_2CH_2-OH$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur

$$[-CH_2-CH(OH)-]_n$$

die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs

$$[-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2]$$

enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylakohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Somit fallen unter den Begriff „Polyvinylalkohol" im Rahmen der vorliegenden Erfindung Hompolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren

oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Hompolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Portionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus einem Polyvinylalkohol besteht, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden in der Folie Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Portionen bevorzugt sind, bei denen die Folie aus einem Polyvinylalkohol besteht, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beson-

ders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO_3H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und $-COO^-$- oder $-SO_3^-$-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO_3H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **39 29 973** und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmeth-acrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copoly-merisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (IV) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VI) auf:

$$[-CH(CH_3)-CH(COOH)-]_n \quad (VI)$$

- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.

- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.

- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

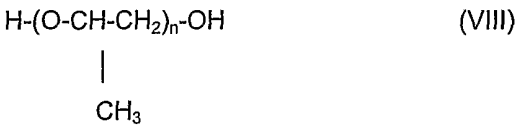
Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel VII

$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH \qquad (VII)$$

genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG", so daß „PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic

Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VIII



(VIII)

genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
  - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
  - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
  - iii) von Polyethylenglycol und
  - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolameren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,

iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und

iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:

  i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,

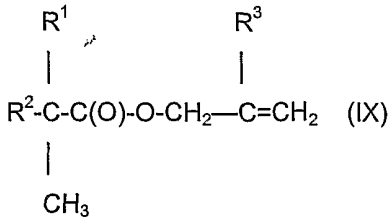
  ii) ungesättigte Carbonsäuren,

  iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C_{8-18}-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie –O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel IX:



worin R^3 für –H oder $-CH_3$, R^2 für $-CH_3$ oder $-CH(CH_3)_2$ und R^1 für $-CH_3$ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C_{1-6}-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallyletsre der Formel IX.

- Tetra- und Pentapolymere aus
  - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
  - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
  - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
  - iv) Vinylethern, Vinylesterrn oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze

- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α-Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Als Folienmaterialien bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

Brauchbare organische Folienmaterialien sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze aber auch in freier Form einsetzbaren Polycarbonsäuren. Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

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.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

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.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.
Insbesondere als Folienmaterialien 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 Folienmaterialien sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

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

Weitere geeignete Folienmaterialien sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal,

Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere, bevorzugt als Folienmaterialien einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Folie als auch der übrigen Portion) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Folie sind erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Folie, die einen teil der Umfassung (A) bzw. (B) bildet, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Auf diese Weise umfaßt eine erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion zwei Bereiche, in denen unterschiedliche Inhaltsstoffe enthalten sein oder unterschiedliche Freisetzungsmechanismen und Lösekinetiken verwirklicht werden können. Die in einem Kompartiment enthaltene Aktivsubstanz kann dabei jedweden Aggregatzustand oder jedwede Darbietungsform annehmen. Bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen enthalten die weitere Aktivsubstanz in mindestens einem Kompartiment in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form, siehe weiter unten.

Bei der Einarbeitung flüssiger, gelförmiger oder pastöser Aktivsubstanzen oder Aktivsubstanzgemische muß die Zusammensetzung der Umfassung und damit auch der Folie auf die Füllung abgestimmt werden, um eine vorzeitige Zerstörung der Folie oder einen Verlust an Aktivsubstanz durch die Umfassung hindurch zu vermeiden. Dies ist bei der Einarbeitung fester Substanzen in die Kompartimente nur in untergeordnetem Maße (chemische Unverträglichkeiten) erforderlich, so daß bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen in mindestens einem Kompartiment weitere Aktivsubstanz in Partikelform, vorzugsweise in pulverförmiger, granularer, extrudierter, pelletierter, geprillter, geschuppter oder tablettierter Form, enthalten.

Die durch die Folie verschlossene Umfassung kann dabei vollständig mit wasch-, reinigungs- oder spülaktiver Zubereitung gefüllt sein. Es ist aber ebenfalls möglich, die jeweilige Hohlform vor dem Verschließen nur teilweise zu füllen, um auf diese Weise eine Bewegung der eingefüllten Partikel oder Flüssigkeiten innerhalb der Hohlform zu ermöglichen. Besonders bei der Befüllung mit regelmäßig geformten größeren Partikeln lassen sich reizvolle optische Effekte verwirklichen. Hierbei sind Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von dem durch die Folie und die weitere Umfassung umschlossenen Raum zu der in diesem Raum enthaltenen wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 25:1 und insbesondere 1,3:1 bis 10:1 beträgt. In dieser Terminologie bedeutet ein Volumenverhältnis von 1:1, daß die Hohlform vollständig ausgefüllt ist.

Durch geeignete Konfektionierung des unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Materials und des Folienmaterials kann der Zeitpunkt, zu dem die wasch- reinigungs- oder spülaktive Zubereitung freigesetzt wird, vorbestimmt werden. Beispielsweise kann die Folie quasi schlagartig löslich sein, so daß die wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung gleich zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte dosiert wird (bzw. sobald die Folie Kontakt mit der Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte bekommt, d.h. in Fällen, in denen die erfindungsgemäße Portion keine Folie an ihrer Außenfläche aufweist, nach dem Auseinanderfallen der Portion in die Teil-Hohlkörper (A) bzw. (B)).

Die Form der „Schale" kann dabei frei gewählt werden, wobei sich bestimmte geometrische Formen wie beispielsweise Halbkugeln aus ästhetischen Gründen als bevorzugt erwiesen haben. Aber auch Kastenformen oder sargdeckelähnlich geformte Schalen sind erfindungsgemäß realisierbar. Die „Schale" kann einen Rand besitzen, der nur die Materialstärke aufweist, sie kann aber auch einen Stegrand aufweisen, der als größere Haft- und Dichtfläche für die Folie dient. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die „Schale" nach dem Spritzgußverfahren aus wasserlöslichen Thermoplasten hergestellt. Bei diesem Verfahren können eventuelle Scheidewände für die spätere Bildung mehrerer Kompartimente bereits mitverspritzt werden. Auch die Herstellung der „Schale" nach einem Schmelzgußverfahren aus geeigneten Stoffen (siehe weiter unten) ist bevorzugt.

Das Verschließen der befüllten Schalen mit Folie erfolgt durch haftfeste Verbindung mit deren Rändern, was beispielsweise durch Ankleben, partielles Aufschmelzen oder durch chemische Reaktion erfolgen kann. Die abdeckelnde Folie kann bei unterteilten Schalen nicht nur an den Rändern des äußeren Schalenumfangs dicht versiegelt sein, sondern auch mit der oberen

Kante der inneren Scheidewände, so daß ein dichter Abschluß der Kompartimente auch gegeneinander gewährleistet ist. Hierbei kann die abdeckelnde Folie auch so gestaltet werden, daß unterschiedlich konfektionierte Folienbereiche über den unterschiedlichen Kompartimenten zu liegen kommen, um so die Desintegrationskinetik in wäßriger Lösung und damit die Freisetzung der einzelnen Zubereitungen aus den Kompartimenten zu beeinflussen.

Die Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere Umfassungen und/oder weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Portionen bilden in ihrer Gesamtheit die erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion. Dabei ist es bevorzugt, daß die Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere Umfassungen so zusammengefügt sind, daß die nicht von einem gegebenenfalls vorhandenen Teil (d) gebildete Oberfläche der Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion zu mindestens 80 %, vorzugsweise zu mindestens 90 % und insbesondere ausschließlich aus dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht.

In anderen Worten werden die separat hergestellten Teil-Hohlkörper so aneinandergefügt, daß nur ein geringer Teil (in besonders bevorzugten Fällen überhaupt kein Teil) der Oberfläche der erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion durch Folie gebildet wird. Vielmehr besteht die „Außenhaut" der erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion zum überwiegenden Teil (in besonders bevorzugten Fällen: vollständig) aus dem nicht-gepreßten Material, das dem Hohlkörper Formstabilität verleiht.

Die entsprechenden Materialien, ihre chemischen und physikalischen Parameter sowie Angaben zu ihrer Verarbeitung sind weiter oben beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen enthalten wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen. Diese können in jedweder Konfektionierungsform in den Teil-Hohlkörpern bzw. Kompartimenten enthalten sein. Besonders bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß wenigsten eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung in den Umfassungen (A) oder (B) in flüssiger Form vorliegt.

Diese Flüssigkeit muß dabei so gewählt werden, daß sie die Materialien der Umhüllung nicht angreift. Bewährt haben sich hier nichtwäßrige Lösungen, Suspensionen, Dispersionen oder Emulsionen. Gerade bei der Füllung der Teil-Holhlkörper mit flüssiger wasch-, reinigungs- oder spülaktiver Zubereitung ist es bevorzugt, wenn die Umfassung durchsichtig oder zumindest durchscheinend ist, um den ästhetischen Reiz der Flüssigfüllung auch von außen sichtbar werden zu lassen. Hier sind erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen

besonders bevorzugt, bei denen wenigstens eine Umfassung durchsichtig oder durchscheinend ist, wobei die Wandstärke des ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Materials 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen besitzen mindestens zwei Bereiche, in denen sich wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung befindet. Eine dieser Zubereitungen ist, wie vorstehend ausgeführt wurde, vorzugsweise flüssig. Die zweite Zubereitung kann ebenfalls ein (gegebenenfalls anders zusammengesetzte) Flüssigkeit sein, es ist aber auch möglich, hier Feststoffe beliebiger Konfektionierung einzusetzen. Besonders bevorzugt ist es hierbei, den zweiten Hohlraum mit einer pulverförmigen bis granularen Zubereitung zu befüllen.

Bevorzugt lassen sich die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-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 Teil-Hohlkörper enthalten ist.

Von (A) umfaßter Teil-Hohlkörper	**Von (B) umfaßter Teil-Hohlkörper**
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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	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 (extrudierteZubereitung)	optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)
Tenside (extrudierte Zubereitung)	Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)

Die Teil-Hohlkörper, welche wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung in den Umfassungen (A) bzw. (B) enthalten, werden miteinander zur erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion vereinigt. Hierbei ist man erfindungsgemäß nicht daran gebunden, lediglich zwei Teil-Hohlkörper zu verbinden. Vielmehr ist es auch möglich, weitere Teil-Hohlkörper, welche wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung in weiteren Umfassungen (C) bzw. (D) usw. enthalten, anzufügen. Aus Gründen der Verfahrensökonomie sind hierbei Teil-Hohlkörper bevorzugt, welche ebene Verbindungsflächen aufweisen. Selbstverständlich ist man nicht daran gebunden, nur befüllte Teil-Hohlkörper miteinander zur erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion zu verbinden. Es ist vielmehr auch möglich und bevorzugt, Teil-Hohlkörper, welche wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung in den Umfassungen (A) bzw. (B) enthalten, mit weiteren wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form zu verbinden. Hier hat sich insbesondere das Verbinden von Teil-Hohlkörpern mit Tabletten als besonders vorteilhaft erwiesen. Entsprechende Ausführungsformen werden weiter unten beschrieben.

Wie bereits vorstehend erwähnt, sind die erfindungsgemäßen Portionen insbesondere dazu geeignet, verschiedene wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen aus den Umfassungen (A) bzw. (B) zu unterschiedlichen Zeitpunkten freizusetzen. Diese kontrollierte Freisetzung bestimmter Zubereitungen dient im Wasch-, Reinigungs- oder Spülprozeß der Erzielung verbesserter Ergebnisse. Die Freisetzung aus den Umfassungen (A) bzw. (B) kann entweder dadurch zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht werden, daß die Teile der jeweiligen Umfassung, welche aus dem Hohlkörper Formstabilität verleihenden Material bestehen, unterschiedliche Auflöse- bzw. Ddsintegrationsgeschwindigkeiten aufweisen. Dies ist beispielsweise durch

Wahl der Materialstärke möglich. Für die großtechnische Produktion ist es aber vorteilhaft, den vorstehend genannten Teil der Umfassungen (A) und (B) identisch zu wählen, da auf diese Weise nur ein Verfahrensschritt durchgeführt werden muß, wo sonst zwei unabhängige Verfahrensschritte vonnöten wären. Eleganter ist hier, den anderen Teil der Umfassung (in bevorzugten Ausführungsformen: Die die Schale verschließende Folie) bei den Umfassungen (A) bzw. (B) unterschiedlich zu wählen und auf diese Weise eine unterschiedliche Freisetzung der Zubereitung aus den Umfassungen (A) bzw. (B) zu erreichen. Hier sind erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen bevorzugt, bei denen die Umfassungen (A) und (B) aus einer mit Folie verschlossenen spritzgegossenen Halbschale gebildet werden, wobei die Wandstärke der Halbschalen der Umfassungen (A) und (B) 100 bis 1000 µm, vorzugsweise 150 bis 700 µm und insbesondere 250 bis 500 µm beträgt und die Dicke der Folie der Umfassung (A) 10 bis 200 µm, vorzugsweise 20 bis 100 µm und insbesondere 40 bis 80 µm beträgt und die Dicke der Folie der Umfassung (B) 20 bis 250 µm, vorzugsweise 40 bis 200 µm und insbesondere 60 bis 150 µm beträgt.

Wie in der weiter unten detailliert ausgeführt, kann der Spritzgußprozeß erleichtert werden, indem man den Polymeren externe Weichmacher (z.B. Glycerin) zusetzt oder „intern" weichgemachte Polymere verwendet.

Durch die Wahl unterschiedlicher Foliendicken und/oder Folienmaterialien werden die Zusammensetzungen aus den Teil-Hohlkörpern (A) bzw. (B), welche nach dem Einbringen in die Anwendungsflotte aus den erfindungsgemäßen Portionen durch „Auseinanderfallen" (siehe unten) gebildet werden, zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt. Hierbei ist es bevorzugt, die Inhaltsstoffe aus der Umfassung (A) früher in das Anwendungsmedium freizusetzen als die aus der Umfassung (B). Hierzu kann entweder die Folie der Umfassung (B) dicker gewählt werden und/oder die Folie chemisch modifiziert werden, damit sie sich leichter löst. Hier sind erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen bevorzugt, bei denen die Folie der Umfassungen (A) und (B) aus thermoplastischen Polymeren besteht, wobei die Folie der Umfassung (B) in der Anwendungsflotte langsamer oder verzögert löslich ist als die Folie der Umfassung (A).

Entsprechende Folien aus wasserlöslichen Thermoplasten sind kommerziell verfügbar. Beispielsweise ist für die Umfassung (A) eine Polyvinylalkohol-Folie geeignet, welche sich bei 20°C schon hinreichend schnell auflöst, während für die Umfassung (B) in einem solchen Fall eine Folie mit langsamerer Lösekinetik bei 20°C gewählt wird, beispielsweise eine solche mit einer besseren Löslichkeit oberhalb von 40°C oder 50 bzw. 60°C.

Bei der Zusammenfügung der geschlossenen Umfassungen (A) bzw. (B) zur erfindungsgemäßen Portion sind Ausführungsformen bevorzugt, bei denen der Außenbereich der Portion vollständig aus dem formstabilen Material besteht (Handhabungssicherheit). Im vorstehend genannten Beispiel der mit Folien verschlossenen Schalen werden die Folienseiten also aneinander gelegt und kommen nach der Verbindung der geschlossenen Umfassungen (A) und (B) nicht mit der äußeren Umgebung in Kontakt, d.h. sind innenliegend. Entscheidend für die oben erläuterte Art der kontrollierten Freisetzung durch unterschiedliche Folienlöslichkeit ist, daß sich die geschlossenen Umfassungen (A) bzw. (B) in der Anwendungsflotte voneinander trennen, d.h. daß die erfindungsgemäßen Portionen im Anwendungsmedium „auseinanderfallen".

Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß die geschlossenen Umfassungen (A) und (B) mit einem Haftvermittler verbunden werden, welcher eine extrem hohe Löslichkeit aufweist. Bei Kontakt mit der Anwendungsflotte wird der Haftvermittler schnell aufgelöst und setzt die beiden Teil-Hohlkörper aus der Portion frei, wodurch die Folienseiten Kontakt mit der Flotte bekommen. Weitere Angaben zu Haftvermittlern sind weiter unten zu finden. Insbesondere die weiter oben genannten Materialien für Schalen aus schmelzbaren Materialien sind als Haftvermittler geeignet. Lediglich exemplarisch seien hier Harnstoff sowie Natrium- bzw. Kaliumhydrogensulfat genannt.

Besonders bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der geschlossenen Umfassungen (A) und (B) mit einem wasserlöslichen Schmelzklebstoff erfolgt, so daß die Portion in der Anwendungsflotte innerhalb von 60 s, vorzugsweise innerhalb von 30 s, so desintegriert, daß die Folie der geschlossenen Umfassungen (A) bzw. (B) Kontakt zur Anwendungsflotte bekommt.

Die Füllung der Teil-Hohlkörper (A) bzw. (B) kann völlig beliebig gewählt werden, wobei zahlreiche Beispiele bereits weiter oben beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portionen, bei denen die geschlossene Umfassung (A) eine niotensidreiche Basiswaschmittelzusammensetzung, vorzugsweise ein Flüssigwaschmittel, enthält, während die geschlossene Umfassung (B) vorzugsweise eine Zusammensetzung mit weiterem Nutzen, insbesondere eine Bleichzusammensetzungen und/oder eine Enzymzusammensetzung und/oder eine Duftstoffzubereitung und/oder eine Verfärbung-, Vergrauungs- oder Härteinhibitorzusammensetzung und/oder eine Weichmacherzusammensetzung, enthält.

Die Inhaltsstoffe für die vorstehend genannten Zubereitungen sind vorstehend ausführlich beschrieben. Selbstverständlich läßt sich das vorstehend genannte Prinzip auch für Reinigungsmittel adaptieren, beispielsweise für maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen die geschlosse-

ne Umfassung (A) eine gerüststoffreiche Reinigungsmittelzusammensetzung enthält, während die geschlossene Umfassung (B) vorzugsweise eine Zusammensetzung mit weiterem Nutzen, insbesondere eine Klarspülerzusammensetzung und/oder eine Enzymzusammensetzung und/oder eine Duftstoffzubereitung und/oder eine Komplexbildnerzusammensetzung und/oder eine Polymerzusammensetzung, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer in einem mindestens anteilsweise befüllten, in mindestens zwei Kompartimente unterteilten Hohlkörper enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion umfassend die Schritte

(i) Herstellung von formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörpern;

(ii) Befüllung der Hohlkörper bzw. Kompartimente mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen;

(iii) Verschließen der formstabilen Hohlkörper unter Ausbildung von geschlossenen Umfassungen (A), (B) sowie gegebenenfalls weiteren geschlossenen Umfassungen, um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en);

(iv) Verbinden der geschlossenen Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weiterer Umfassungen und/oder weiterer wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form zur Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (i) ein Spritzgußverfahren umfaßt, das vorzugsweise bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar und bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, durchgeführt wird.

Wie bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen dargelegt wurde, werden die einzelnen Hohlkörper vorzugsweise nicht vollständig gefüllt. Auch bei erfindungsgemäßen Verfahren sind solche bevorzugt, bei denen die Hohlkörper bzw. Kompartimente in Schritt (ii) zu 20 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 95 %, besonders bevorzugt zu 40 bis 90 % und insbesondere zu 50 bis 85 % ihres Volumens mit wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitungen befüllt werden.

Weiter oben wurde bereits ausführlich auf Folienmaterialien und physikalische Parameter der Folien eingegangen. Analog sind beim erfindungsgemäßen Verfahren solche bevorzugt, bei

denen das Verschließen der Hohlkörper durch Versiegelung mit einer wasserlöslichen Folie erfolgt, wobei die Folie eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Im Anschluß an die Herstellung der befüllten und mit den Umfassungen (A) bzw. (B) umgebenen Teil-Hohlkörper werden diese aneinandergefügt. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Verbindung der Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weiterer Umfassungen und/oder weiterer wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form zur Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion in Schritt (iv) durch Kaltversiegeln, Verkleben mit wasserlöslichen Schmelzklebstoffen, Verkleben mit Klebstofflösungen oder mechanische Verbindung erfolgt.

Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Aneinanderkleben der Teil-Hohlkörper mit Haftvermittlern. Als Haftvermittler lassen sich Stoffe einsetzen die den Flächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit („Klebrigkeit") verleihen, damit die Teil-Hohlkörper dauerhaft aneinander haften. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

Erfindungsgemäße Verfahren, in denen in Schritt iv) als Haftvermittler Schmelzen einer oder mehrerer Substanzen mit einen Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C eingesetzt werden, sind demnach bevorzugt.

An die Haftvermittler, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften im erstarrten Bereich bei Umgebungstemperatur betreffen. Da die aneinandergeklebten Teil-Hohlkörper bei Transport oder Lagerung dauerhaft aneinanderhalten sollen, muß die Verklebung eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Haftvermittler sollten also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Haftvermittler sollten einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die Teil-Hohlkörper oder die in ihnen enthaltenen Zubereitungen keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch eine wirksame Haftung zu bieten. Erfindungsgemäß bevorzugt weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf. Die

Breite des Schmelzbereichs der Haftvermittler hat ebenfalls unmittelbare Auswirkungen auf die Verfahrensdurchführung: Der mit Haftvermittler versehene Teil-Hohlkörper muß im darauffolgenden Verfahrensschritt in Kontakt mit dem/den weiteren Teil-Hohlkörper(n) gebracht werden – zwischenzeitlich darf die Haftfähigkeit nicht verloren gehen. Nach dem Aneinanderkleben sollte die Haftfähigkeit möglichst schnell reduziert werden, um unnötigen Zeitverlust zu vermeiden bzw. Anbackungen und Stauungen in nachfolgenden Verfahrensschritten bzw. der Handhabung und Verpackung zu vermeiden. Im Falle des Einsatzes von Schmelzen kann die Verringerung der Haftfähigkeit durch Kühlen (beispielsweise Anblasen mit Kaltluft) unterstützt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Haftvermittler keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigen, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen.

Die Haftvermittler weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

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

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

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

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

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

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die in Schritt iv) Haftvermittler können gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Haftvermittler einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Wenn eine temperaturkontrollierte Freisetzung der aneinandergeklebten Teil-Hohlkörper erwünscht ist, sollten die Haftvermittler eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der umhüllten Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Die in Verfahrensschritt iv) aufzubringenden Haftvermittler können Reinsubstanzen oder Substanzgemische sein. Im letzteren Fall kann die Schmelze variierende Mengen an Haftvermittler und Hilfsstoffen enthalten.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Ablösung der in Schritt iv) aneinandergeklebten Teil-Hohlkörper voneinander zu einem bestimmten Zeitpunkt, beispielsweise im Reinigungsgang einer Geschirrspülmaschine und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden,

wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus der Klebeschicht erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Das genannte Prinzip läßt sich aber auch dahingehend umkehren, daß die Teil-Hohlkörper nicht verzögert, sondern beschleunigt voneinander gelöst werden. Dies läßt sich im erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise dadurch erreichen, daß als Haftvermittler in Schritt iv) nicht Löseverzögerer, sondern Lösebeschleuniger eingesetzt werden, so daß sich die Teil-Hohlkörper nicht langsamer voneinander lösen, sondern schneller. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen schlecht wasserlöslichen Haftvermittlern, sind für die schnelle Ablösung bevorzugte Haftvermittler gut wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Haftvermittler kann durch bestimmte Zusätze noch deutlich gesteigert werden, beispielsweise durch Inkorporation von leicht löslichen Salzen oder Brausesystemen. Solche lösebeschleunigten Haftvermittler (mit oder ohne Zusätze von weiteren Löslichkeitsverbesserern) führen zu einer schnellen Ablösung und damit in Abhängigkeit von der Art und Dicke der Folie zur Freisetzung der wasch-, spül- oder reinigungsaktiven Zubereitungen zu Beginn des Wasch-, Spül- oder Reinigungsgangs.

Die Lösebeschleunigung kann auch durch bestimmte geometrische Faktoren erreicht bzw. unterstützt werden. Detaillierte Ausführungen hierzu sind weiter unten zu finden.

Als Haftvermittler für die beschleunigte Freisetzung eignen sich insbesondere die vorstehend erwähnten synthetischen Wachse aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole. Neben den bevorzugt als Haftvermittlern einsetzbaren PEG und PPG sind selbstverständlich auch andere Stoffe einsetzbar, sofern sie eine genügend hohe Wasserlöslichkeit besitzen und einen Schmelzpunkt oberhalb von 30 °C aufweisen.

Außer Schmelzen können in Schritt iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens noch andere Substanzen als Haftvermittler aufgebracht werden. Hierzu eignen sich beispielsweise konzentrierte Salzlösungen, die nach Aufbringen der Aktivstoffe durch Kristallisation oder Verdunstung/Verdampfung in eine haftvermittelnde Salzkruste überführt werden. Es können selbstverständlich auch übersättigte Lösungen eingesetzt werden oder Lösungen von Salzen in Lösungsmittelgemischen.

Als Haftvermittler in Schritt iv) einsetzbar sind auch Lösungen bzw. Suspensionen von wasserlöslichen bzw. -dispergierbaren Polymeren, vorzugsweise Polycarboxylaten. Die genannten Stoffe wurden aufgrund ihrer Cobuilder-Eigenschaften bereits beschrieben.

Weitere besonders gut geeignete Haftvermittler sind Lösungen wasserlöslicher Substanzen aus der Gruppe (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Mischungen hieraus. Diese Stoffe wurden bereits weiter oben als Folienmatertialien beschrieben.

Das Aufbringen von Haftvermittler auf vorzugsweise den Randbereich der verschlossenen Teil-Hohlkörper kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Möglich ist beispielsweise, den verschlossenen Teil-Hohlkörper im Tauchverfahren einseitig mit Klebstoff zu benetzen und anschließend in der Kavität zu plazieren. Diese Technik ist technologisch einfach zu realisieren, birgt aber die Gefahr, daß der Klebstoff die gesamte Folie benetzt und somit eine eventuell vorgesehene durch die Folie gesteuerte kontrollierte Freisetzung erschwert. Die Menge an Klebstoff kann bei dieser Variante durch Variation der rheologischen Eigenschaften der Haftvermittler gesteuert werden.

Eine weitere und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Möglichkeit, Haftvermittler aufzubringen, besteht darin, die zu benetzenden Flächen (im Regelfall die Ränder der Teil-Hohlkörper) an Klebstoffdosiersystemen vorbeizuführen. Dies gelingt durch haftvermittlerdosierende Düsen, mit Haftvermittlern getränkte Bürsten oder Vliese oder durch Walzen. Die letztgenannte Verfahrensgestaltung ist besonders einfach realisierbar.

Die vorstehend genannten Möglichkeiten des Aneinanderfügens von Teil-Hohlkörpern können auch dazu genutzt werden, die gesamte erfindungsgemäße Portion oder Teile hiervon schneller löslich zu gestalten. Werden beispielsweise zwei Teil-Hohlkörper an ihren planen Flächen (üblicherweise die mit Folie verschlossene Öffnung der „Schale") mit Haftvermittler aneinandergeklebt, so ist unter Anwendungsbedingungen ein Wasserzutritt zum Klebstoff bei noch nicht angelöster erfindungsgemäßer Portion nur an den Kanten möglich. Selbst bei Verwendung gut wasserlöslicher Haftvermittler kann die Verbindung praktisch erst dann gelöst werden, wenn ein Teil der Gesamtportion aufgelöst ist.

Durch gezielte Applikation des Haftvermittlers lassen sich die genannten Nachteile überwinden. So ist es beispielsweise möglich und bevorzugt, den Haftvermittler beim Verbinden zweier Teil-Hohlkörper mit ihren planen Flächen nicht auf die Verbindungsfläche aufzutragen, sondern nur „Haftvermittlerpunkte" an der Berührungskante bzw. an den Ecken aufzutragen. Diese sind dem Wasserzutritt bei Anwendung sofort ausgesetzt, so daß sich die beiden Teil-Hohlkörper schneller voneinander trennen. Werden auf diese Weise zwei Teil-Hohlkörper mit quadratischer Kontaktfläche miteinander verbunden, muß der Haftvermittler nicht an allen vier Kanten aufgetragen werden. Es kann vielmehr zur noch schnelleren Trennung der Verbindung beitragen, nur an den vier Ecken Haftvermittlerpunkte aufzutragen. Zur noch schnelleren Trennung kann auf

einzelne Haftvermittlerpunkte verzichtet werden, so daß beispielsweise nur zwei sich diagonal gegenüberstehende Berührungsecken mit Haftvermittler versehen werden.

Zusammenfassend gilt: Wenn eine schnellere Auflösung der gesamten Portion oder einzelner Teile gewünscht wird, ist eine schnelle Oberflächenvergrößerung durch Trennung der Haftverbindung optimal. Dies kann durch die Auswahl einer günstigen Form der Haftverbindung erreicht oder unterstützt werden. In solchen Fällen ist die Linienverklebung der Flächenverklebung vorzuziehen, wobei eine Punktverklebung besonders bevorzugt ist.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion erfolgt auf an sich bekannten Wegen dadurch, daß man in einem ersten Schritt einen oder mehrere formstabile(n) Hohlkörper herstellt. Dies kann beispielsweise geschehen durch Tiefziehen, Gießen (beispielsweise durch aus der Süßwarenindustrie bekannte oder abgewandelte Verfahren), Spritzgießen, Sintern oder Gießen (beispielsweise) anorganischer Gemische. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen formstabilen Hohlkörper sind unter Verpressen ablaufende Verfahren zur Herstellung des/der Hohlkörper(s) ausgenommen.

Verfahren zum Thermo-Umformen von Polymeren durch Tiefziehen sind aus dem Stand der Technik als solche bekannt. Eine Platte oder Folie eines Polymeren wird mittels einer aus Stempel und Gesenk bestehenden Tiefzieh-Presse bei erhöhter Temperatur zu dem gewünschten Rohling aus einem formstabilen Polymer geformt. Nachteil dieser Vorgehensweise für den vorliegenden Fall der Herstellung eines Hohlkörpers ist die Tatsache, daß beim Entformen des Rohlings ein Vakuum im Innern des Hohlkörpers entsteht, das durch Einblasen eines Gases aufgehoben werden muß. Dadurch wird die ansonsten technisch einfache Tiefziehpresse aufwendig. Des weiteren lassen sich mit der Verfahrensweise des Tiefziehens nur sehr unregelmäßige Wandstärken s des formstabilen Hohlkörpers realisieren. Darüber hinaus können mit der Verfahrensweise des Tiefziehens formstabile Hohlkörper mit Kompartimentierungs-Einrichtungen in einem Schritt nicht hergestellt werden.

Entsprechend einer weiteren Verfahrensweise können Rohlinge für formstabile Hohlkörper auch durch Gießen des Polymers in entsprechend vorbereitete Formen hergestellt werden. Die Verfahrensvariante dees Gießens erlaubt nicht nur den Einsatz schmelzbarer Polymere als Wandmaterialien, sonderrn auch anderer schmelzbarer Substanzen.

Die Herstellung der äußeren Hohlformen kann verfahrensökonomisch durch sogenannte Gießtechniken erfolgen, wobei gerade diese Technologie eine größtmögliche Flexibilität hinsichtlich der Verarbeitung zur Hohlform und hinsichtlich der eingesetzten Stoffsysteme ermöglicht. Allen

Gießtechniken gemeinsam ist die Umformung einer fließfähigen Mischung, die unter geeigneten Bedingungen zum Erstarren gebracht wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von portionierten Wasch- oder Reinigungsmitteln, umfassend die Schritte:

i) Herstellung einer offenen Hohlform durch Erstarren;
ii) Befüllung der Hohlform mit Wasch- oder Reinigungsmittel;
iii) gegebenenfalls Verschließen der Hohlform.

Die Herstellung der offenen Hohlform umfaßt dabei das Informbringen einer umformbaren, vorzugsweise fließfähigen Mischung bzw. eines solchen Stoffes und das Erstarren zu einer formstabilen Hohlform. „Erstarren" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedweden Aushärtungsmechanismus, der aus einer umformbaren, vorzugsweise fließfähigen Mischung bzw. eines solchen Stoffes oder einer solchen Masse einen bei Raumtemperatur festen Körper liefert, ohne daß Preß- oder Kompaktierkräfte notwendig sind. „Erstarren" im Sinne der vorliegenden Erfindung ist daher beispielsweise die Aushärtung von Schmelzen von bei Raumtemperatur festen Substanzen durch Abkühlen. „Erstarrungsvorgänge" im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind auch die Aushärtung umformbarer Massen durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch chemische Reaktion, Kristallisation usw. sowie die reaktive Härtung von fließfähigen Pulvergemischen zu stabilen Hohlkörpern. Wie bereits weiter oben ausgeführt, gehören Tablettier-, Pelletier-, Brikettiervorgänge usw., also Preßverfahren, nicht in diese Kategorie.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die offene Hohlform durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Kühlung unter den Schmelzpunkt, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch Kristallisation, durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation, durch Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung, durch Sinterung oder mittels Strahlenhärtung, insbesondere durch UV-, Alpha-Beta- oder Gammastrahlen hergestellt wird.

Die genannten Erstarrungsmechanismen werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Es ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht notwendig, daß die offene Hohlform hergestellt und z.B. bis zur Befüllung zwischengelagert wird. Vielmehr können die Schritte i) und ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens auch gleichzeitig durchgeführt werden, indem eine Hohlform „in situ", also direkt bei ihrer Herstellung, befüllt wird. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Hohlformen aus selbsterstarrenden Massen (z.B. durch Abkühlung

unter den Schmelzpunkt oder durch zeitlich verzögerte Wasserbindung) einfach realisierbar, indem durch eine Zweistoffdüse, welche wie ein Daniell'scher Hahn aufgebaut ist, innen die Füllung und außen das Material für die Hohlform in eine Form eindosiert werden. Dieses weiter unten ausführlich beschriebene „one-shot"-Verfahren erlaubt die ökonomische Herstellung großer Formkörpermengen.

Demzufolge sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Schritte i) und ii) gleichzeitig durchgeführt werden.

Selbstverständlich ist aber auch eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens „Schritt für Schritt" möglich, so daß z.B. Hohlkörper hergestellt und nachfolgend befüllt werden. Diese Technologie beinhaltet die Möglichkeit, die Rezeptur des in Schritt ii) eingefüllten Wasch- oder Reinigungsmittels zu ändern, ohne das Verfahren adaptieren zu müssen. Insbesondere bei Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche nicht oder nicht gut über Zweistoffdüsen dosierbar sind, empfiehlt sich diese Vorgehensweise. Auch Verfahren, bei denen die Schritte i) und ii) nacheinander durchgeführt werden, sind demnach bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Unabhängig davon, ob die Herstellung der „Schale" (der offenen Hohlform) vor dem Befüllen oder gleichzeitig damit erfolgt, umfaßt die Schalenherstellung das Informbringen einer umformbaren Mischung, die sich während des oder nach dem Informbringen zur offenen Hohlform verfestigt („erstarrt"). Die umformbare Mischung, die auch aus einer einzigen Substanz bestehen kann, kann dabei in Form eines Pulvers, einer Flüssigkeit, eines Gels, einer Schmelze usw. vorliegen, wobei je nach Zusammensetzung einer oder mehrere der weiter oben genannten Erstarrungsmechanismen zum Tragen kommen.

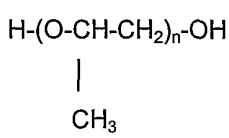
Aus verfahrensökonomischer Sichet besonders bevorzugt sind Schmelzen, da sie durch einfaches Abkühlen unter den Schmelzpunkt erstarren und im allgemeinen gut verarbeitbar sind. Daher sind erfindungsmäße Verfahren besonders bevorzugt, bei denen die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Erstarren einer Schmelze erfolgt, wobei die Schmelze aus einem Material besteht, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 1000°C, vorzugsweise von 42,5 bis 500°C, besonders bevorzugt von 45 bis 200°C und insbesondere von 50 bis 160°C, liegt.

Substanzen, die zur Durchführung dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet sind, sind beispielsweise Polyethylenglycole

$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OH$$

bei denen der Polymerisationsgrad n Werte zwischen ca. 30 und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG", so daß „PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel entspricht. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelnamen Carbowax® PEG (Union Carbide), Emkapol® (ICI Americas), Lipoxol® (HÜLS America), Polyglycol® E (Dow Chemical), Alkapol® PEG (Rhone-Poulenc), Lutrol® E (BASF).
Die Molmassen bevorzugter Polyethylenglycole liegen im Bereich zwischen 1500 und 35000 Dalton, vorzugsweise zwischen 2000 und 30000 Da, besonders bevorzugt zwischen 3000 und 25000 Da und insbesondere zwischen 4000 und 20000 Da.

Einsetzbar sind weiterhin auch Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG)



bei denen der Polymerisationsgrad n ebenfalls Werte zwischen ca. 30 und mehreren tausend annehmen kann. Bezüglich der Molekulargewichte bevorzugt einzusetzender PPG gilt analog das für PEG Gesagte.

Mit besonderem Vorteil können die Polyethylen- oder Polypropylenglycole in Mischung mit anderen Substanzen als Schalenmaterial eingesetzt werden. Besonders geeignete Zusatzstoffe zu den Polyalkylenglycolen sind dabei Polymere oder Polymergemische, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Pfropfen von (a) Polyalkylenoxiden mit (b) Vinylacetat. Diese Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Zusatz zu Polyalkylenglycolen geeigneten Pfropfcopolymerisate sind erhältlich durch Pfropfen eines Polyalkylenoxids mit Vinylacetat, wobei die Acetatgruppen des Vinylacetats teilweise verseift sein können. Als Polyalkylenoxide kommen insbesondere Polymere mit Ethylenoxid-, Propylenoxid- sowie Butylenoxid-Einheiten in Betracht, wobei Polyethylenoxid bevorzugt ist.

Die Herstellung der Pfropfcopolymerisate gelingt beispielsweise durch Lösen der Polyalkylenoxide in Vinylacetat und kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisation nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators, oder durch halbkontinuierliche Polymerisation, bei der ein Teil der Polymerisationsmischung aus Polyalkylenoxid, Vinylacetat und Polymerisationsinitiator auf Polymerisationstemperatur erhitzt wird, wonach der Rest der zu polymerisierenden Mischung zugefügt wird. Die Pfropfcopolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man Polyalkylenoxid vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwämt und Vinylacetat und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren setzen in Schritt i) Schmelzen aus Polyalkylenglycolen ein, welche mindestens ein Polymer enthalten, das erhältlich ist durch Pfropfen von (a) Polyalkylenoxiden eines Molekulargewichts von 1500 bis 70.000 $gmol^{-1}$ mit (b) Vinylacetat im Gewichtsverhältnis von (a):(b) von 100:1 bis 1:5, wobei die Acetatgruppen gegebenenfalls bis zu 15 % verseift sind. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt das Molekulargewicht der in den Pfropfcopolymerisaten enthaltenen Polyalkylenoxide 2000 bis 50000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise 2500 bis 40000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt 3000 bis 20000 $gmol^{-1}$ und insbesondere 4000 bis 10000 $gmol^{-1}$.

In Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften der offenen Hohlform kann der Anteil der einzelnen Monomere der der Schmelze zugesetzten Pfropfcopolymere variieren. Dabei sind Polymere bevorzugt, bei denen der Vinylacetatanteil 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, beträgt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Pfropfcopolymerisat basiert auf einem Polyethylenoxid mit einer mittleren Molmasse von 6000 $gmol^{-1}$ (entsprechend 136 Ethylenoxideinheiten), das ca. 3 Gewichtsteile Vinylacetat pro Gewichtsteil Polyethylenoxid enthält. Dieses Polymer, das eine mittlere Molmasse von ca. 24000 $gmol^{-1}$ besitzt, wird kommerziell von der BASF unter dem Namen Sokalan® HP22 vertrieben.

Eine weitere Substanzklasse, die hervorragend als Material für die offene Hohlform geeignet ist, sind aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, die einzeln, in Mischung miteinander oder auch in Mischung mit anderen Substanzen aufgeschmolzen und erfindungsgemäß verarbeitet werden können. Besonders bevorzugte Dicarbonsäuren sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Trivialname	IUPAC-Name	Schmelzpunk [°C]
Oxalsäure	Ethandisäure	101,5
Malonsäure	Propandisäure	135
Bernsteinsäure	Butandisäure	185
Glutarsäure	Pentandisäure	97
Adipinsäure	Hexandisäure	153
Pimelinsäure	Heptandisäure	105
Azelainsäure	Nonandisäure	106
Sebacinsäure	Decandisäure	134,5
	Dodecandisäure	128
Maleinsäure	(Z)-Butendisäure	130-139
Fumarsäure	(E)-Butendisäure	287
Sorbinsäure	2,4-Hexadiendisäure	134
Phthalsäure	Benzol-1,2-dicarbonsäure	208
Terephthalsäure	Benzol-1,4-dicarbonsäure	

Anstelle der genannten Dicarbonsäuren oder in Mischung mit ihnen können auch die entsprechenden Anhydride eingesetzt werden, was insbesondere bei Glutarsäure, Maleinsäure und Phthalsäure vorteilhaft ist.

Neben den Dicarbonsäuren sind auch Carbonsäuren und ihre Salze als Materialien für die Herstellung der offenen Hohlform geeignet. Aus dieser Stoffklasse haben sich insbesondere Citronensäure und Trinatriumcitrat sowie Salicylsäure und Glycolsäure als geeignet erwiesen. Mit besonderem Vorteil lassen sich auch Fettsäuren, vorzugsweise mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen und ihre Salze als Material für die offene Hohlform einsetzen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Sezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der

Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C_8, 6 Gew.-% C_{10}, 48 Gew.-% C_{12}, 18 Gew.-% C_{14}, 10 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 8 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C_8, 5 Gew.-% C_{10}, 50 Gew.-% C_{12}, 15 Gew.-% C_{14}, 7 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 15 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C_{14}, 26 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% $C_{16'}$, 2 Gew.-% C_{17}, 17 Gew.-% C_{18}, 44 Gew.-% $C_{18'}$, 3 Gew.-% $C_{18''}$, 1 Gew.-% $C_{18'''}$), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 28 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 63 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% $C_{18'}$), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 3 Gew.-% C_{14}, 5 Gew.-% C_{16}, 6 Gew.-% $C_{16'}$, 1 Gew.-% C_{17}, 2 Gew.-% C_{18}, 70 Gew.-% $C_{18'}$, 10 Gew.-% $C_{18''}$, 0,5 Gew.-% $C_{18'''}$), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 2 Gew.-% C_{14}, 45 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 47 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% $C_{18'}$) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 15 Gew.-% C_{16}, 5 Gew.-% C_{18}, 25 Gew.-% $C_{18'}$, 45 Gew.-% $C_{18''}$, 7 Gew.-% $C_{18'''}$).

Die vorstehend genannten Carbonsäuren werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Auch die Alkalimetallsalze der vorstehend genannten Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemische lassen sich – gegebenenfalls in Mischung mit anderen Materialien – für die Herstellung der offenen Hohlform nutzen.

Weitere geeignete Materialien, die sich über den Zustand der Schmelze zu offenen Hohlformen verarbeiten lassen, sind Hydrogencarbonate, insbesondere die Alkalimetallhydrogencarbonate, speziell Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, sowie die Hydrogensulfate, insbesondere Alkalimetallhydrogensulfate, speziell Kaliumhydrogensulfat und/oder Natriumhydrogensulfat. Als besonders geeignet hat sich auch das eutektische Gemisch von Kaliumhydrogensulfat und Natriumhydrogensulfat erwiesen, das zu 60 Gew.-% aus $NaHSO_4$ und zu 40 Gew.-% aus $KHSO_4$ besteht.

Weitere geeignete Materialien für die offene Hohlform, die sich in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens über den Zustand der Schmelze verarbeiten lassen, sind Zucker. Der Begriff „Zucker" kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Einfach- und Mehrfachzucker, also Monosaccharide und Oligosaccharide, in denen 2 bis 6 Monosaccharide acetalartig miteinander verbunden sind. „Zucker" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung also Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide, Tetra-, Penta- und Hexasaccharide.

Monosaccharide sind lineare Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) bzw. Polyhydroxyketone (Ketosen). Sie verfügen meistens über eine Kettenlänge von fünf (Pentosen) bzw. sechs (Hexosen) Kohlenstoff-Atomen. Monosaccharide mit mehr (Heptosen, Octosen etc.) oder weniger (Tetrosen) C-Atomen sind relativ selten. Monosaccharide verfügen teilweise über eine große Zahl asymmetrischer C-Atome. Für eine Hexose mit vier asymmetrischen C-Atomen ergibt sich daraus eine Zahl von 24 Stereoisomeren. Die Orientierung der OH-Gruppe am höchstnummerierten asymmetrischen C-Atom in der Fischer-Projektion teilt die Monosaccharide in D- und L-konfigurierte Reihen ein. Bei den natürlich vorkommenden Monosacchariden ist die D-Konfiguration weitaus häufiger. Monosaccharide formen, sofern es möglich ist, intramolekulare Hemiacetale, so daß sich ringförmige Strukturen vom Pyran- (Pyranosen) und Furan-Typ (Furanosen) ergeben. Kleinere Ringe sind instabil, größere Ringe nur in wäßrigen Lösungen beständig. Durch die Cyclisierung entsteht ein weiteres asymmetrisches C-Atom (das sog. anomere C-Atom), das die Zahl der möglichen Stereoisomere nochmals verdoppelt. Dies wird durch die Präfixe α- u. β- ausgedrückt. Die Bildung der Halbacetale ist ein dynamischer Prozess, der von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel, pH-Wert usw. abhängt. Meistens liegen Gemische beider anomeren Formen vor, teilweise auch als Gemische der Furanose- und Pyranose-Formen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Zucker einsetzbare Monosaccharide sind beispielsweise die Tetrosen D(-)-Erythrose und D(-)-Threose sowie D(-)-Erythrulose, die Pentosen D(-)-Ribose, D(-)-Ribulose, D(-)-Arabinose, D(+)-Xylose, D(-)-Xylulose sowie D(-)-Lyxose und die Hexosen D(+)-Allose, D(+)-Altrose, D(+)-Glucose, D(+)-Mannose, D(-)-Gulose, D(-)-Idose, D(+)-Galactose, D(+)-Talose, D(+)-Psicose, D(-)-Fructose, D(+)-Sorbose und D(-)-Tagatose. Die wichtigsten und am weitesten verbreiteten Monosaccharide sind: D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-Fructose, L-Arabinose, D-Xylose, D-Ribose u. 2-Desoxy-D-ribose.

Disaccharide sind aus zwei einfachen, durch glykosidische Bindung verknüpften Monosaccharid-Molekülen (D-Glucose, D-Fructose u.a.) aufgebaut. Liegt die glykosidische Bindung zwischen den acetalischen Kohlenstoff-Atomen (1 bei Aldosen bzw. 2 bei Ketosen) beider Monosaccharide, so wird damit bei beiden die Ringform fixiert; die Zucker zeigen keine Mutarotation, reagieren nicht mit Keton-Reagenzien und wirken nicht mehr reduzierend (Fehling-negativ: Trehalose- od. Saccharose-Typ). Verbindet dagegen die glykosidische Bindung das acetalische Kohlenstoff-Atom eines Monosaccharids mit irgendeinem des zweiten, so kann dieses noch die offenkettige Form annehmen, und der Zucker wirkt noch reduzierend (Fehling-positiv: Maltose-Typ).

Die wichtigsten Disaccharide sind Saccharose (Rohrzucker, Sucrose), Trehalose, Lactose (Milchzucker), Lactulose, Maltose (Malzzucker), Cellobiose (Abbauprodukt der Cellulose), Gentobiose, Melibiose, Turanose und andere.

Trisaccharide sind Kohlenhydrate, die aus 3 glykosidisch miteinander verknüpften Monosacchariden aufgebaut sind und für die man gelegentlich auch die unrichtige Bezeichnung Triosen antrifft. Trisaccharide kommen in der Natur relativ selten vor, Beispiele sind Gentianose, Kestose, Maltotriose, Melecitose, Raffinose, sowie als Beispiel für Aminozucker enthaltende Trisaccharide Streptomycin und Validamycin.

Tetrasaccharide sind Oligosaccharide mit 4 Monosaccharid-Einheiten. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind Stachyose, Lychnose (Galactose-Glucose-Fructose-Galactose) und Secalose (aus 4-Fructose-Einheiten).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Zucker bevorzugt Saccharide aus der Gruppe Glucose, Fructose, Saccharose, Cellubiose, Maltose, Lactose, Lactulose, Ribose und deren Mischungen eingesetzt.

Ein weiteres besonders bevorzugtes Material für die offene Hohlform ist Harnstoff, das Diamid der Kohlensäure, das gelegentlich auch als Carbamid bezeichnet wird und sich durch die Formel $H_2N–CO–NH_2$ beschreiben läßt. Harnstoff bildet farblose, geruchfreie Kristalle der Dichte 1,335, die bei 133 °C schmelzen. Harnstoff ist in Wasser, Methanol, Ethanol und Glycerin mit neutraler Reaktion löslich. Insbesondere in Mischung mit anderen Substanzen ist Harnstoff hervorragend als Material für die Hohlform geeignet. So können z.B. Polyethylen- und –propylenglycole, Duftstoffe, Farbstoffe usw. in hohen Mengen zusammen mit dem Harnstoff aufgeschmolzen und zur offenen Hohlform verarbeitet werden, ohne die mechanischen und haptischen Eigenschaften der Hohlform zu beeinträchtigen.

Weitere geeignete Materialien, die den vorstehend genannten schmelzbaren Substanzen zum Teil in hohen Mengen zugesetzt werden können, sind Silikate, Phosphate und/oder Stärken.

Bei der Verarbeitung der Schmelzen zur offenen Hohlform kann es von Vorteil sein, Zusatzstoffe in die Schmelzen einzubringen. Hier haben sich neben den aus ästhetischen Gründen eingesetzten Farb- und Duftstoffen beispielsweise Desintegrationshilfsmittel, verstärkende Fasern oder flüssige Bindemittel als besonders geeignet erwiesen. Desintegrationshilfsmittel sind weiter oben ausführlich beschrieben; als verstärkende Fasern kommen z.B. natürliche oder synthetische Polymerfasern in Betrracht. Auch mikrokristalline Cellulose ist als Zusatzstoff geeignet.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Schmelze in Schritt i) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride, Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate, Polyethylengylcole, Polypropylengylcole, Natriumacetat-Trihydrat und/oder Harnstoff in Mengen von mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelze, enthält.

Die Erstarrung der umformbaren Gemische kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen, wobei die zeitlich verzögerte Wasserbindung, die Verdampfung von Lösungsmitteln, die Kristallisation, die chemische(n) Rekation(en), insbesondere Polymerisation, die Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung der Masse(n), sowie die Strahlenhärtung durch UV-, Alpha- Beta- oder Gammastrahlen als wichtigste Härtungsmechanismen neben der bereits genannten Kühlung unter den Schmelzpunkt zu nennen sind.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugten Verfahren erfolgt die Erstarrung durch zeitlich verzögerte Wasserbindung.

Die zeitlich verzögerte Wasserbindung kann dabei ihrereseits auf unterschiedliche Weise realisiert werden. Es bieten sich hier beispielsweise Rohstoffe oder Rohstoffgemische an, die hydratisierbare, wasserfreie Rohstoffe oder Rohstoffe in niedrigen Hydratationsstufen, die in stabile höhere Hydrate übergehen können, sowie Wasser enthalten. Die Bildung der Hydrate, die nicht sponaten erfolgt, führt dann zur Bindung von freiem Wasser, was seinerseits zu einer Aushärtung der Gemische unter Bildung der Hohlform führt. Eine formgebende Verarbeitung mit niedrigen Drücken ist danach nicht mehr möglich, und es liegen handhabungsstabile Hohlkörper vor.

Die zeitlich versetzte Wasserbindung kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, daß man hydratwasserhaltige Salze, die sich bei Temperaturerhöhung in ihrem eigenen Kristallwasser lösen, in die Massen einarbeitet. Sinkt die Temperatur später, so wird das Kristallwasser wieder gebunden, was zu einem Verlust der formgebenden Verarbeitbarkeit mit einfachen Mitteln und zu einer Erstarrung der Massen führt.

Auch die Quellung natürlich oder sysnthetischer Polymere als zeitlich verzögerter Wasserbindungsmechanismus ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nutzbar. Hier können Mischungen aus ungequollenem Polymer und geeignetem Quellmittel, z.B. Wasser, Diole, Glycerin usw., in die Massen eingearbeitet werden, wobei eine Quellung und Aushärtung nach der Formgebung erfolgt.

Der wichtigste Mechanismus der Aushärtung durch zeitlich verzögerte Wasserbindung ist der Einsatz einer Kombination aus Wasser und wasserfreien bzw. –armen Rohstoffen, die langsam hydratisieren. Hierzu bieten sich insbesondere Substanzen an, die im Wasch- oder Reinigungsprozeß zur Reinigungsleistung beitragen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Inhaltsstoffe der Hohlformen sind dabei beispielsweise Phosphate, Carbonate, Silikate und Zeolithe.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die entstehenden Hydratformen niedrige Schmelzpunkte aufweisen, da auf diese Weise eine Kombination der Aushärtungsmechanismen durch innere Trocknung und Abkühlung erreicht wird. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien für die Hohlform 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthalten, welche durch Hydratisierung in eine Hydratform mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 120°C, vorzugsweise unterhalb von 100°C und insbesondere unterhalb von 80°C übergehen.

Die verformbaren Eigenschaften können dabei durch Zusatz von Plastifizierhilfsmitteln wie Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Wachsen, Paraffinen, nichtionischen Tensiden usw. beeinflußt werden. Nähere Angaben zu den genannten Substanzklassen finden sich weiter oben.

Bevorzugt bei der Herstellung der offenen Hohlformen zu verwendende Rohstoffe stammen aus der Gruppe der Phosphate, wobei Alkalimetallphosphate besonders bevorzugt sind. Diese Stoffe werden bei der Herstellung in wasserfreier oder –armer Form eingesetzt und die gewünschten plastischen bzw. umformbaren Eigenschaften der Massen mit Wasser sowie optionalen Plastifizierhilfsmitteln eingestellt. Nach der formgebenden Verarbeitung erfolgt dann die Aushärtung der ausgeformten Hohlformen durch Hydratation der Phosphate.

In bevorzugten Verfahren enthalten die zur Herstellung der Hohlformen eingesetzten Gemische Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% uns insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gewicht.

Werden Phosphate als einzige hydratisierbare Stoffe eingesetzt, so sollte die Menge an zugesetztem Wasser deren Wasserbindevermögen nicht überschreiten, um den Gehalt der Hohlkörper an freiem Wasser gering zu halten. Insgesamt haben sich zur Einhaltung der vorstehend genannten Grenzwerte Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen das Gewichtsverhält-

nis von Phosphat(en) zu Wasser in den Gemischen zur Herstellung der Hohlformen kleiner 1 : 0,3, vorzugsweise kleiner 1 : 0,25 und insbesondere kleiner 1 : 0,2 ist.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu Phosphaten enthalten sein können, sind Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, wobei die Alkalimetallsalze und darunter besonders die Kalium- und/oder Natriumsalze bevorzugt sind. Auch hierbei gilt bezüglich des Wassergehalts das Vorstehend Gesagte. Es haben sich dabei insbesondere Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en) zu Wasser in den Mischungen zur Herstellung der Hohlformen kleiner 1 : 0,2, vorzugsweise kleiner 1 : 0,15 und insbesondere kleiner 1 : 0,1 ist.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu den genannten Phosphaten und/oder Carbonaten/Hydrogencarbonaten enthalten sein können, sind Silikate, wobei die Alkalimetallsilikate und darunter besonders die amorphen und/oder kristallinen Kalium- und/oder Natriumdisilikate bevorzugt sind. Auch hierbei gilt bezüglich des Wassergehalts der Massen das Vorstehend Gesagte.

Vorstehend wurde das Gewichtsverhältnis von Wasser zu bestimmten Inhaltsstoffen in erfindungsgemäß bevorzugt zu Hohlkörpern zu verarbeitenden Mischungen angegeben. Nach der Verarbeitung wird dieses Wasser vorzugsweise in Form von Hydratwasser gebunden, so daß die in Schritt i) hergestellten Hohlformen vorzugsweise einen deutlich niedrigeren Gehalt an freiem Wasser aufweisen. Bevorzugte Hohlformen sind dabei im wesentlichen wasserfrei, d.h. in einem Zustand, bei dem der Gehalt an flüssigem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Formkörper, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in den Endprodukten des Schritts i) vorliegen. Vorteilhafterweise weisen die Hohlkörper am Ende des Herstellungsprozesses insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Hohlformen besitzen nicht nur einen äußerst geringen Anteil an freiem Wasser, sondern sind vorzugsweise selbst noch in der

Lage, weiteres freies Wasser zu binden. In bevorzugten Verfahren beträgt der Wassergehalt der Hohlformen 50 bis 100 % des berechneten Wasserbindevermögens.

Das Wasserbindevermögen ist die Fähigkeit einer Substanz (hier: der Hohlform), Wasser in chemisch stabiler Form aufzunehmen und gibt letztlich an, wieviel Wasser in Form von stabilen Hydraten von einer Substanz bzw. einem Formkörper gebunden werden kann. Der dimensionslose Wert des Wasserbindevermögens (WBV) errechnet sich dabei aus:

$$WBV = \frac{n \cdot 18}{M},$$

wobei n die Zahl der Wassermoleküle im entsprechenden Hydrat der Substanz und M die Molmasse der nicht hydratisierten Substanz ist. Damit ergibt sich beispielsweise für das Wasserbindevermögen von wasserfreiem Natriumcarbonat (Bildung von Natriumcarbonat-Monohydrat) ein Wert von

$$WBV = \frac{1 \cdot 18}{2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16} = 0{,}17 .$$

Der Wert WBV kann dabei für alle hydratbildenden Substanzen, die in den erfindungsgemäß zu Hohlformen zu verarbeitenden Mischungen eingesetzt werden, berechnet werden. Über die prozentualen Anteile dieser Substanzen ergibt sich dann das Gesamt-Wasserbindevermögen der Rezeptur. In bevorzugten Hohlformen beträgt der Wassergehalt dann zwischen 50 und 100% dieses berechneten Wertes.

Neben dem Wassergehalt der Hohlformen und dem Verhältnis von Wasser zu bestimmten Rohstoffen können auch Angaben über den absoluten Wassergehalt der erfindungsgemäß zu verarbeitenden Mischungen gemacht werden. In besonders bevorzugten Verfahren weist/weisen die zur Herstellung der Hohlformen dienenden Mischungen bei der Verarbeitung einen Wassergehalt von 2,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, auf.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch zeitlich verzögerte Wasserbindung erfolgt, wobei die erstarrende Masse bezogen auf ihr Gewicht 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthält, welche durch Hydratisierung aushärten.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Erstarrung zur Hohlform in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen kann, ist die Verdampfung von Lösungsmitteln. Hierzu können Lösungen oder Dispersionen der gewünschten Inhaltsstoffe in einem oder mehreren geeigneten, leichtflüchtigen Lösungsmittel(n) hergestellt werden, die nach dem formgebenden Verarbeitungsschritt diese(s) Lösungsmittel abgeben und dabei aushärten. Als Lösungsmittel bieten sich beispielsweise niedere Alkanole, Aldehyde, Ether, Ester usw. an, deren Auswahl je nach weiterer Zusammensetzung der zu verarbeitenden Mischungen vorgenommen wird. Besonders geeignete Lösungsmittel für solche Verfahren sind Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol sowie die Essigsäureester der vorstehend genannten Alkohole, insbesondere Essigsäureethylester.

Die Verdampfung der genannten Lösungsmittel kann durch sich der Formgebung anschließende Erwärmung, oder durch Luftbewegung beschleunigt werden. Auch Kombinationen der genannten Maßnahmen sind hierzu geeignet, beispielsweise das Anblasen der Hohlkörper mit Warm- oder Heißluft.

Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Verdampfung von Lösungsmitteln erfolgt, wobei die erstarrende Masse bezogen auf ihr Gewicht 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% verdampfbare Lösungsmittel enthält.

Ein weiterer Mechanismus, der der Erstarrung zur Hohlform in Schritt i) des erfindungsgemäßen Verfahrens zugrunde liegen kann, ist die Kristallisation.

Die Kristallisation als der Erstarrung zugrundeliegender Mechanismus kann genutzt werden, indem beispielsweise Schmelzen kristalliner Substanzen als Grundlage einer oder mehrerer formgebend verarbeitbarer Mischungen dienen. Nach der Verarbeitung gehen solche Systeme in einen höheren Ordnungszustand über, der wiederum zur Aushärtung des gesamten gebildeten Hohlkörpers führt. Die Kristallisation kann aber auch durch Auskristallisieren aus übersättigter Lösung erfolgen. Übersättigung ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung für einen metastabilen Zustand, in dem in einem abgeschlossenen System mehr von einem Stoff vorhanden ist, als zur Sättigung erforderlich ist. Eine beispielsweise durch Unterkühlung erhaltene übersättigte Lösung enthält demnach mehr gelösten Stoff, als sie im thermischen Gleichgewicht enthalten dürfte. Der Überschuß an gelöster Substanz kann durch Impfen mit Keimen oder Staubteilchen oder durch Erschütterung des Systems zur Kristallisation ge-

bracht werden„ Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "übersättigt" immer auf eine Temperatur von 20°C.

Unter dem Begriff "Löslichkeit" versteht die vorliegende Erfindung die maximale Menge eines Stoffes, die das Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, d.h. den Anteil des gelösten Stoffes in einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung. Enthält eine Lösung mehr gelösten Stoff, als sie bei einer gegebenen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten dürfte (z.B. bei Lösungsmittelverdampfung), so nennt man sie übersättigt. Durch Impfen mit Keimen läßt sich bewirken, daß der Überschuß als Bodenkörper der nun nur noch gesättigten Lösung ausfällt. Eine in Bezug auf eine Substanz gesättigte Lösung vermag aber noch andere Stoffe aufzulösen (z.B. kann man in einer gesättigten Kochsalz-Lösung noch Zucker auflösen).

Der Zustand der Übersättigung läßt sich, wie vorstehend beschrieben, durch Abkühlen einer Lösung erreichen, solange der gelöste Stoff im Lösungsmittel bei höheren Temperaturen besser löslich ist. Andere Möglichkeiten, zu übersättigten Lösungen zu gelangen, sind beispielsweise das Vereinigen zweier Lösungen, deren Inhaltsstoffe zu einem anderen Stoff reagieren, welcher nicht sofort ausfällt (verhinderte bzw. verzögerte Fällungsreaktionen). Der letztgenannte Mechanismus ist als Grundlage der Bildung von erfindungsgemäß zu verarbeitenden Mischungen besonders geeignet.

Prinzipiell ist der Zustand der Übersättigung bei jeder Art von Lösung erreichbar, wenngleich die Anwendung des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Prinzips wie bereits erwähnt bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung findet. Demzufolge sind einige Systeme, die prinzipiell zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, erfindungsgemäß weniger gut einsetzbar, da die zugrundeliegenden Stoffsysteme ökologisch, toxikologisch oder aus ökonomischen Gründen nicht eingesetzt werden können. Neben nichtionischen Tensiden oder gängigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind daher erfindungsgemäße Verfahren mit dem zuletzt genannten Aushärtungsmechanismus besonders bevorzugt, bei denen als Grundlage mindestens einer zu verarbeitenden Mischung eine übersättigte wäßrige Lösung eingesetzt wird.

Wie bereits vorstehend erwähnt, bezieht sich der Zustand der Übersättigung im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die gesättigte Lösung bei 20 °C. Durch den Einsatz von Lösungen, die eine Temperatur oberhalb von 20 °C aufweisen, kann der Zustand der Übersättigung leicht erreicht werden. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die durch Kristallisation erstarrende Mischung bei der Verarbeitung eine Temperatur zwischen 35 und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen 45 und 90 °C und insbesondere zwischen 50 und 80 °C, aufweist, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Da die hergestellten Hohlkörper in der Regel weder bei erhöhten Temperaturen gelagert noch später bei diesen erhöhten Temperaturen angewandt werden, führt die Abkühlung der Mischung zur Ausfällung des Anteils an gelöstem Stoff aus der übersättigten Lösung, der über die Sättigungsgrenze bei 20 °C hinweg in der Lösung enthalten war. Die übersättigte Lösung kann sich so beim Abkühlen in eine gesättigte Lösung und einen Bodenkörper aufteilen. Es ist aber auch möglich, daß durch Rekristallisations- und Hydratationsphänomene die übersättigte Lösung bei der Abkühlung zu einem Feststoff erstarrt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn sich bestimmte hydratwasserhaltige Salze beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser auflösen. Beim Abkühlen bilden sich hier oft übersättigte Lösungen, die durch mechanische Einwirkung oder Keimzugabe zu einem Feststoff – dem kristallwasserhaltigen Salz als dem bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Zustand – erstarren. Bekannt ist dieses Phänomen beispielsweise von Natriumthiosulfat-Pentahydrat und Natriumacetat-Trihydrat, wobei insbesondere das letztgenannte hydratwasserhaltige Salz in Form der übersättigten Lösung im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft einsetzbar ist. Auch spezielle Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Phosphonate zeigen dieses Phänomen und eignen sich in Form der Lösungen hervorragend als Granulationshilfsmittel. Hierzu werden die entsprechenden Phosphonsäuren (siehe unten) mit konzentrierter Alkalilauge neutralisiert, wobei sich die Lösung durch die Neutralisationswärme aufheizt. Beim Abkühlen bilden sich aus diesen Lösungen Feststoffe der entsprechenden Alkaliphosphonate. Durch Einarbeiten weiterer Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe in die noch warmen Lösungen lassen sich erfindungsgemäß verarbeitbare Massen unterschiedlicher Zusammensetzung herstellen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der erstarrenden Mischung dienende übersättigte Lösung bei Raumtemperatur zu einem Feststoff erstarrt. Bevorzugt ist hierbei, daß die vormals übersättigte Lösung nach dem Erstarren zu einem Feststoff durch Erhitzen auf die Temperatur, bei der die übersättigte Lösung gebildet wurde, nicht wieder in eine übersättigte Lösung überführt werden kann. Dies ist beispielsweise bei den erwähnten Phosphonaten der Fall.

Die als Grundlage der erstarrenden Mischung dienende übersättigte Lösung kann – wie vorstehend erwähnt – auf mehreren Wegen erhalten und dann nach optionaler Zumischung weiterer Inhaltsstoffe erfindungsgemäß verarbeitet werden. Ein einfacher Weg besteht beispielsweise darin, daß die als Grundlage der erstarrenden Mischung dienende übersättigte Lösung durch Auflösen des gelösten Stoffes in erhitztem Lösungsmittel hergestellt wird. Werden auf diese Weise im erhitzten Lösungsmittel höhere Mengen des gelösten Stoffes gelöst, als sich bei 20 °C lösen würden, so liegt eine im Sinne der vorliegenden Erfindung übersättigte Lösung vor, die entweder heiß (siehe oben) oder abgekühlt und im metastabilen Zustand in Form gebracht werden kann.

Es ist ferner möglich, hydratwasserhaltige Salze durch "trockenes" Erhitzen zu entwässern und im eigenen Kristallwasser aufzulösen (siehe oben). Auch dies ist eine Methode, im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare übersättigte Lösungen herzustellen.

Ein weiterer Weg besteht darin, eine nicht-übersättigte Lösung mit einem Gas oder einer weiteren Flüssigkeit bzw. Lösung zu versetzen, so daß der gelöste Stoff in der Lösung zu einem schlechter löslichen Stoff reagiert oder sich in der Mischung der Lösungsmittel schlechter löst. Das Vereinigen zweier Lösungen, die jeweils zwei Stoffe enthalten, welche miteinander zu einem schlechter löslichen Stoff reagieren, ist ebenfalls eine Methode zur Herstellung übersättigter Lösungen, solange der schlechter lösliche Stoff nicht augenblicklich ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der erstarrenden Mischung dienende übersättigte Lösung durch Vereinigung von zwei oder mehr Lösungen hergestellt wird. Beispiele für solche Wege, übersättigte Lösungen herzustellen, werden nachstehend behandelt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer saurer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise aus der Gruppe der Tensidsäuren, der Buildersäuren und der Komplexbildnersäuren, und einer wäßrigen Alkalilösung, vorzugsweise einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung, insbesondere einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung, erhalten wird.

Unter den bereits weiter oben erwähnten Vertretern der genannten Verbindungsklassen nehmen insbesondere die Phosphonate im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine herausragende Stellung ein. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird daher die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Phosphonsäurelösung mit Konzentrationen oberhalb 45 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 50 Gew.-% und insbesondere oberhalb 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Phosphonsäurelösung und einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit Konzentrationen oberhalb 35 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-% und insbesondere oberhalb 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Natriumhydroxidlösung, erhalten.

Die Aushärtung der erstarrenden Mischung(en) kann erfindungsgemäß auch durch chemische Rekation(en), insbesondere Polymerisation, erfolgen. Prinzipiell sind dabei alle chemischen Reaktionen geeignet, die ausgehend von einem oder mehreren flüssigen bis pastösen Stoffen durch Reaktion mit (einem) anderen Stoff(en) zu Feststoffen führen. Insbesondere chemische Rekationen, die nicht schlagartig zur genannten Zustandsänderung führen, sind dabei geeignet. Aus der Vielfalt chemischer Reaktionen, die zur Erstarrungsphänomena führen, sind insbesondere Reaktionen geeignet, bei denen der Aufbau größerer Moleküle aus kleineren Molekülen

erfolgt. Hierzu zählen wiederum bevorzugt Reaktionen, bei denen viele kleine Moleküle zu (einem) größeren Molekül(en) reagieren. Dies sind sogenannte Polyreaktionen (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) und polymeranaloge Reaktionen. Die entsprechenden Polymerisate, Polyaddukte (Polyadditionsprodukte) oder Polykondensate (Polykondensationsprodukte) verleihen dem fertigen Hohlkörper dann seine Festigkeit.

Im Hinblick auf den Einsatzzweck der erfindungsgemäß hergestellten Produkte ist es bevorzugt, als Aushärtungsmechanismus die Bildung von solchen festen Substanzen aus flüssigen oder pastösen Ausgangsstoffen zu nutzen, die im Wasch- und Reinigungsmittel ohnehin als Inhaltsstoffe, beispielsweise Cobuilder, soil-repellents oder soil-release-Polymere eingesetzt werden sollen. Solche Cobuilder können beispielsweise aus den Gruppen der Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymeren Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine usw. stammen. Diese Stoffklassen wurden weiter oben beschrieben.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Aushärtung der erstarrenden Mischung(en) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen kann, ist die durch Änderung der rheologischen Eigenschaften erfolgende Aushärtung.

Dabei macht man sich die Eigenschaft zunutze, daß bestimmte Substanzen unter Einwrkung von Scherkräften ihre rheologischen Eigenschaften zum Teil drastisch ändern. Beispiele für solche Systeme, die dem Fachmann geläufig sind, sind beispielsweise Schichtsilikate, die unter Scherung in geeigneten Matrizes stark verdickend wirken und zu schnittfesten Massen führen können.

Selbstverständlich können in einer erstarrenden Mischung auch zwei oder mehrere Aushärtungsmechanismen miteinander verbunden bzw. gleichzeitig genutzt werden. Hier bieten sich beispielsweise die Kristallisation unter gleichzeitiger Lösungsmittelverdampfung, die Abkühlung bei gleichzeitiger Kristallisation, die Wasserbindung („innere Trocknung") bei gleichzeitiger äußerer Trocknung usw. an.

Ein weiterer bevorzugter Mechanismus, nach dem umformbare, vorzugsweise fließfähige Mischung erstarren kann, ist die Sinterung. Die Sinterung stellt dabei die Bereitstellung eines in der Form des späteren Hohlkörpers vorgeformten Partikelhaufwerks dar, das unter Einwirkung äußerer Bedingungen (Temperatur, Strahlung, reaktive Gase, Flüssigkeiten usw.) in einen kompakten Hohlkörperteil überführt wird. Beispiele für Sinterprozesse sind die aus dem Stand der Technik bekannte Herstellung von Formkörpern durch Mikrowellen oder die Strahlenhärtung.

Ein weiterer bevorzugter Sinterprozeß zur Herstellung von Hohlkörpern ist die reaktive Sinterung. Hierin werden die Ausgangskomponenten in Form gebracht und anschließend verfestigt, indem eine Komponente A und eine Komponente B miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei die Komponenten A und B mit den Ausgangskomponenten vermischt, darauf aufgebracht oder nach dem Informbringen zugesetzt werden.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens reagieren die Komponenten A und B unter Verfestigung der einzelnen Inhaltsstoffe miteinander. Das gebildete Reaktionsprodukt aus den Komponenten A und B verbindet die einzelnen Ausgangskomponenten derart, dass ein fester, relativ bruchstabiler Hohlkörper erhalten wird.

Mit diesem Verfahren werden Hohlkörper mit einem guten Zerfall erhalten. Da die Bindung der einzelnen Inhaltsstoffe durch eine reaktive Sinterung erfolgt und nicht durch die „Klebrigkeit" der Granula des Vorgemisches bedingt ist, ist es nicht notwendig, die Rezeptur an die Bindeeigenschaften der einzelnen Inhaltsstoffe anzupassen. Diese können beliebig in Abhängigkeit von ihrer Wirksamkeit angepaßt werden.

Um die Komponenten A und B miteinander zur Reaktion zu bringen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Ausgangskomponenten mit der Komponente A vermischt oder bevor sie in Form gebracht werden damit beschichtet werden. Beispiele für Verbindungen der Komponente A sind die Alkalihydroxide, insbesondere NaOH und KOH, Erdalkalihydroxide, insbesondere $Ca(OH)_2$, Alkalisilikate organische oder anorganische Säuren, wie Zitronensäure, oder saure Salze wie Hydrogensulfat, wasserfreie hydratisierbare Salze oder Hydratwasser-haltige Salze, wie Soda, Acetate, Sulfate, Alkalimetallate, wobei die voran genannten Verbindungen, sofern möglich, auch in Form ihrer wässerigen Lösungen eingesetzt werden können.

Die Komponente B ist derart ausgewählt, dass sie mit der Komponente A ohne Ausübung von höheren Drücken oder wesentlicher Temperaturerhöhung unter Ausbildung eines Feststoffes unter Verfestigung der weiteren vorhandenen Ausgangskomponenten reagiert. Beispiele für Verbindungen der Komponente B sind CO_2, NH_3, Wasserdampf oder Sprühnebel, Hydratwasser-haltige Salze, welche gegebenenfalls mit den als Komponente A vorliegenden wasserfreien Salzen durch Hydratwanderung reagieren, Hydrate bildende wasserfreie Salze, die mit den Hydratwasser-haltigen Salzen der Komponente A unter Hydratwanderung reagieren, SO_2, SO_3, HCl, HBr, Siliciumhalogenide wie $SiCl_4$ oder Kiselsäureester $S(OR)_xR'_{4-x}$.

Die oben genannten Komponenten A und B sind untereinander austauschbar, sofern zwei Komponenten eingesetzt werden, die unter Sinterung miteinander reagieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Herstellungsweges werden die Ausgangskomponenten mit Verbindungen der Komponente A vermischt oder beschichtet und anschließend mit den Verbindungen der Komponente B versetzt. Es hat sich als besonderes geeignet erwiesen, wenn die Verbindungen der Komponente B gasförmig sind. Die in Form gebrachten Ausgangskomponenten (im Folgenden als Vorformlinge bezeichnet) können dann entweder in einfacher Form begast oder in eine Gasatmosphäre eingebracht werden. Eine besonders bevorzugte Kombination aus den Komponenten A und B sind konzentrierte Lösungen der Alkalihydroxide, insbesondere NaOH und KOH, und Erdalkalhyddroxide, wie $Ca(OH)_2$, oder Alkalisilikate als Komponente A und CO_2 als Komponente B.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrensschritts i) werden die Ausgangskomponenten zunächst in Form gebracht, d.h. sie werden üblicherweise in eine Matrize, die die äußere Form des herzustellenden Hohlkörpers aufweist, gefüllt. Die Ausgangskomponenten liegen vorzugsweise in pulvriger bis granularer Form vor. Zunächst werden sie mit der Komponente A vermischt oder beschichtet Nach dem Einfüllen in die Matrize bzw. Form hat es sich als bevorzugt erwiesen, die Ausgangskomponenten leicht anzudrücken, z.B. mit der Hand oder mit einem Stempel bei einem Druck, der unterhalb der vorstehend genannten Werte, insbesondere unterhalb 100 N/cm^2 liegt. Es ist auch möglich das Vorgemisch durch Vibration zu verdichten (Klopfverdichtung).

Anschließend werden sie, sofern die Komponente A nicht bereits im Gemisch mit den Ausgangskomponenten vorliegt, damit beschichtet und mit der Komponente B versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wird ein bruchstabiler Hohlkörper ohne Einwirkung von Druck oder Temperatur erhalten.

Ist eine der Komponenten A oder B ein Gas, so kann ein Vorformling z.B. mit diesem versetzt werden, so daß das Gas diesen durchströmt. Diese Verfahrensführung ermöglicht ein gleichmäßiges Erhärten des Formkörpers innerhalb kurzer Zeit.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird ein Vorformling in eine Atmosphäre des reaktiven Gases eingebracht. Diese Variante ist einfach durchzuführen. Es ist möglich, Hohlkörper herszustellen, die einen Härtegradienten aufweisen, d.h. Hohlkörper, die nur eine gehärtere Oberfläche aufweisen bis hin zu Hohlkörpern, die vollständig ausgehärtet sind.

Ein Vorformling bzw. das Vorgemisch kann auch unter Überdruck mit dem reaktiven Gas umgesetzt werden. Diese Verfahrensvariante hat den Vorteil, dass die Oberfläche schnell unter Bildung einer harten Schale aushärtet, wobei der Härtungsprozeß hier bereits gestoppt werden

oder wie voranstehend beschrieben über steigende Härtungsstufen können auch vollständig ausgehärtete Formkörper hergestellt werden.

Die voranstehenden Verfahrensvarianten könne auch kombiniert werden, indem man zunächst reaktives Gas durch den Vorformling strömen läßt, um Luft zu verdrängen. Anschließend setzt man den Vorformling einer Gasatmosphäre bei Normaldruck aus. Durch die Reaktion zwischen dem Gas und der zweiten Komponente wird automatisch Gas in den Formling hineingesaugt.

In einer möglichen Ausführungsform der vorliengenden Erfindung wird nicht das Ausgangsgemisch sondern ein bereits in Form gebrachtes Vorformling mit der Komponente A beschichtet und anschließend mit der Komponente B zur Reaktion gebracht. Es härtet die sich an der Oberfläche des Vorformlings befindenden Schicht aus, während im Kern die lockere bzw. leicht verdichtete Struktur erhalten bleibt. Derartige Hohlkörper zeichnen sich durch ein besonders gutes Zerfallsverhalten aus.

Zusammenfassend sind auch Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Sinterung erfolgt, wobei das fließfähige Gemisch durch Temperatureinwirkung oder chemische Reaktion zum Erstarren gebracht wird.

Unabhängig vom Mechanismus der Erstarrung bei der Herstellung der Hohlform sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt i) hergestellte Hohlform Wandstärken von 100 bis 6000 µm, vorzugsweise von 120 bis 4000 µm, besonders bevorzugt von 150 bis 3000 µm und insbesondere von 200 bis 2500 µm aufweist, wobei Wandstärken unter 2000 µm wiederum bevorzugt sind.

Die Herstellung der Hohlform in Schritt i) kann mit unterschiedlichen Techniken erfolgen, die zum Teil von der Art des Erstarrungsmechanismus abhängen. Im einfachsten Fall wird eine fließfähige Mischung in eine entsprechende Form eingefüllt, dort erhärten gelassen und anschließend entformt. Nachteilig hierbei ist die Ausgestaltung der Form, da die gewünschten Wandstärken der entstehenden Hohlkörper eine schnelle Befüllung komplizierter Geometrien nicht ermöglichen.

Alternativ kann die erstarrende Mischung in eine Form gefüllt werden, die lediglich als Kavität ausgebildet ist. Würde man die Mischung dort erstarren lassen, erhielte man einen kompakten Körper, keine Hohlform. Durch geeignete Verfahrensführung kann gewährleistet werden, daß die Mischung zuerst an der Wandung der Form erstarrt. Dreht man die Form nach eine bestimmten Zeit t um, so fließt die überschüssige Mischung ab und hinterläßt eine Auskleidung der Form, welche selber eine Hohlform darstellt, die nach vollständigem Erstarren entformt wer-

den kann. Wie bereits erwähnt, kann die Befüllung aber auch vor dem Entformen erfolgen; auch eine Befüllung während des Erstarrungsvorgangs ist möglich.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren, bei denen in Schritt i) eine offene Gesenkform mit dem fließfähigen Schalenmaterial befüllt und nach einer Zeit t zwischen 0 und 5 Minuten die überschüssige Masse entleert wird.

Alternativ zum vollständigen Befüllen der Gesenkform und dem Abgießen überschüssiger Mischung kann die Gesenkform nur teilweise befüllt werden. Die Mischung wird in diesen Fällen mit einem passenden Stempel an die Wandung der Gesenkform gedrückt, wo sie zum Hohlkörper erstarrt. Diese Verfahrensvariante stellt quasi eine Zwischenform zwischen der „Abgießtechnik" und der Gießtechnik in Negativformen der Hohlkörper dar. Entsprechende Verfahren, bei denen in Schritt i) eine offene Gesenkform mit dem fließfähigen Schalenmaterial befüllt und das Material durch einen Stempel an die Wände der Form gedrängt und so eine Hohlform hergestellt wird, sind demnach ebenfalls bevorzugt. Besonders vorteilhaft bei dieser Verfahrensführung, die auch als „cold stamp-Methode" bezeichnet wird, ist die Möglichkeit, auch große Stückzahlen mit genau definierter Wandstärke der Hohlkörper herzustellen. Zudem ist das Verfahren weitgehend unempfindlich gegen schwankende Fließeigenschaften und auch bei höherviskosen Mischungen anwendbar.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren eignen sich insbesondere dazu, Hohlkörper herzustellen, welche eine Form ohne Hinterschneidungen besitzen, also die Form einer „Schale" aufweisen, d.h. eine Öffnungsfläche, welche der größten horizontalen Querschnittsfläche entspricht. Diese „Schalen" können befüllt und optional verschlossen werden.

Hinsichtlich der Form der Schalen sind dem Fachmann bei der Auswahl keine Grenzen gesetzt. Von der Halbkugel über eckige („kartonartige") Schalen bis hin zu komplizierten Gebilden mit ausgeprägter Oberflächenstruktur (z.B. in Form von Nußschalen oder Tierformen) sind sämtliche Hohlkörper herstellbar.

Es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, Hohlkörper herzustellen, welche nur eine kleine Öffnung besitzen und die entstandene Hohlform später durch dieses kleine „Spundloch" zu befüllen. Entsprechende Verfahren werden großtechnisch zumeist mit schließbaren Doppelformen durchgeführt, die mit einer zur Wandauskleidung in der gewünschten Stärke ausreichenden Menge erstarrender Mischung befüllt und in alle Raumrichtungen bewegt werden. Hierbei sind sämtliche Formgestaltungen möglich, von der Kugel über Eiformen bis hin zu komplizierten hohlen Gebilden wie Tierformen, Firmenlogos usw.. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher ein Verfahren vor, bei dem in Schritt i) eine schließbare

Doppelform mit der später erstarrenden Masse befüllt und während einer Zeit t zwischen 0 und 5 Minuten bewegt wird.

Die Hohlformen werden während der oder im Anschluß an die Herstellung mit Wasch- oder Reinigungsmittel befüllt. Hierbei können sämtliche fertig vorkonfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittel in flüssiger, pastöser, gelartiger, pulverförmiger, extrudierter, granulierter, pelletierter, geschuppter oder tablettierter Form in die Hohlform eingebracht werden. Es ist allerdings nicht erforderlich, ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel einzufüllen, vielmehr können auch einzelne Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe bzw. Vorstufen davon in die Hohlkörper eingefüllt werden.

Pulver: Bicarbonate, Silikate, Pottasche, Soda, Zeolithe, Polymere (PEG, Maleinsäure-Polyacrylsäure-Copolymersalze, Citronensäure, Citrate, Zucker, Seife, Desintegrationshilfs- und Sprengmittel, Sulfate, Phosphate, Perborate, Carboxymethylcellulose (CMC), LAS-Pulver (lineare Alkylbenzolsulfonate), FAS-Pulver (Fettalkoholsulfate).

Pasten: Tensidpasten (LAS-Paste, wäßrige FAS-Paste), Wasserglas

Compounds: Turmpulver (Sprühagglomerate), LAS-Compounds, FAS-Compounds, TAED, Percarbonat, Enzymextrudate, Rohextrudat, Niotensidcompounds

Flüssigkeiten: Polymerlösungen (Maleinsäure-Polyacrylsäure-Copolymersalze in wäßrigen Lösungen), Phosphonatlösungen (wäßrig), Parfümöle, Enzymlösungen, Chlorbleichlaugen, Wasserstoffperoxid-Lösungen, Kationtensidlösungen, Niotenside

Die Flüssigkeiten können auch als Gel vorliegen (durch höhere Aktivsubstanz-Konzentrationen oder durch Zugabe von Verdickern, z.B. Tixogel® (Süd-Chemie)). Die Feststoffe können auch als Lösungen oder Suspensionen verarbeitet werden, die Flüssigkeiten als Compounds in gebundener Form.

Die vorstehend genannten Beispiele zeigen, daß man in die Hohlkörper bzw. in die Compartments der Hohlkörper alle genannten Stoffe bzw. Stoffgemische einfüllen kann. Die flüssigen und pastösen Medien (die in den vorgeschalteten Herstellungsstufen in den genannten Aggregatzuständen anfallen), muß man normalerweise trocknen oder auf Trägerstoffen absorbieren. Bei Einfüllen in Compartments braucht man diese Konfektionierungsstufen nicht mehr, was einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

Im Anschluß an die Befüllung kann die offene Hohlform verschlossen werden. Dies ist bei flüssigen oder pastösen Füllungen notwendig, um ein Austreten der Füllung vor der Anwendung zu verhindern. Bei Füllungen, die haftfest in der Hohlform verbleiben, kann das Verschließen der Form unterbleiben, sofern es gewünscht ist. Ein Verschließen kann aber auch in solchen Fällen aus ästhetischen Gründen angezeigt sein.

Das optionale Verschließen der Hohlform kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Bei Formkörpern mit Spundloch kann dieses beispielsweise durch Einsetzen eines passenden Teils verschlossen werden. Offene Hohlformen in Form von Hohlkörpern ohne Hinterschneidungen können mit Folien verschlossen oder nach der Befüllung mit weiterem Material für die Hohlform übergossen werden. Das optionale Verschließen mit Folien wird nachstehend beschrieben.

Die Folie, die die Öffnung(en) der Hohlform(en) verschließt, wird auf die Oberfläche der Hohlform aufgebracht und haftfest mit dieser verbunden, was beispielsweise durch Ankleben, partielles Aufschmelzen oder durch chemische Reaktion erfolgen kann. Es ist möglich, die Folie auf alle Oberflächen der Hohlform (also nicht nur über die Öffnung) aufzubringen und haftfest mit dieser zu verbinden, so daß die Folie eine Beschichtung, ein „Coating" des gesamten Formkörpers ausmacht. Bevorzugte erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelportionen sind allerdings dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nicht den gesamten Formkörper umschließt.

Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Eindrucks ist es bevorzugt, daß die Folie nur so aufgebracht wird, daß sie eine Funktion erfüllt, d,.h. dem Verschließen der Hohlform dient.

Die verschließende Folie kann selbstverständlich auch ein Laminat aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Folien sein, über unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Folienschichten kann die Öffnung der Hohlform zu bestimmten Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang freigegeben werden.

Bevorzugte Folienmaterialien wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Folie sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Folie, die die in Schritt iii) zum Verschließen der Hohlform eingesetzt wird, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Durch die Aufteilung in Hohlform und Füllung umfaßt ein erfindungsgemäß hergestellter Formkörper zwei Bereiche, in denen unterschiedliche Inhaltsstoffe enthalten sein oder unterschiedliche Freisetzungsmechanismen und Lösekinetiken verwirklicht werden können. Die in der Hohlform enthaltene Aktivsubstanz kann dabei jedweden Aggregatzustand oder jedweede Darbietungsform annehmen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen enthalten die weitere Aktivsubstanz in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form.

Bei der Einarbeitung flüssiger, gelförmiger oder pastöser Aktivsubstanzen oder Aktivsubstanzgemische muß die Zusammensetzung des Hohlkörpers und der Folie auf die Füllung abgestimmt werden, um eine vorzeitige Zerstörung der Folie oder einen Verlust an Aktivsubstanz durch den Hohlkörper hindurch zu vermeiden. Dies ist bei der Einarbeitung fester Substanzen in die Hohlform nur in untergeordnetem Maße (chemische Unverträglichkeiten) erforderlich, so daß in bevorzugten Herstellverfahren die in die Hohlform eingefüllte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in Partikelform, vorzugsweise in pulverförmiger, granularer, extrudierter, pelletierter, geprillter, geschuppter oder tablettierter Form, vorliegt.

Die durch die Folie verschlossene Hohlform kann dabei vollständig mit weiterer Aktivsubstanz gefüllt sein. Es ist aber ebenfalls möglich, die Hohlform vor dem Verschließen nur teilweise zu füllen, um auf diese Weise eine Bewegung der eingefüllten Partikel oder Flüssigkeiten innerhalb der Hohlform zu ermöglichen. Besonders bei der Befüllung mit regelmäßig geformten größeren Partikeln lassen sich reizvolle optische Effekte verwirklichen. Hierbei sind erfindungsgemäß hersgestellte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von dem durch die Folie und den Hohlkörper umschlossenen Raum zu der in diesem Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 25:1 und insbesondere 1,3:1 bis 10:1 beträgt. In dieser Terminologie bedeutet ein Volumenverhältnis von 1:1, daß die Hohlform vollständig ausgefüllt ist.

In Abhängigkeit von der Größe der Hohlform, der Dichte des Hohlkörpers, der Dichte der Aktivsubstanz in der Hohlform und des Füllgrades der Hohlform kann der Anteil der weiteren Aktivsubstanz in der Hohlform unterschiedliche Anteile am Gesamtformkörper ausmachen. Hierbei sind erfindungsgemäß hersgestellte Wasch- oder Reinigungsmittelportionen bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Hohlkörper zu der in dem durch die Folie und den Hohlkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 50:1 und insbesondere 4:1 bis 30:1 beträgt. Bei dem vorstehend definierten Gewichtsverhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Masse des unbefüllten Hohlkörpers zur Masse der Füllung. Die Masse der Folie wird bei dieser Berechnung nicht mit berücksichtigt.

Durch geeignete Konfektionierung von Hohlkörper und Folienmaterial kann der Zeitpunkt, zu dem die im Hohlkörper enthaltenen Substanzen freigesetzt werden, vorbestimmt werden. Beispielsweise kann die Folie quasi schlagartig löslich sein, so daß die in der Hohlform enthaltene Aktivsubstanz gleich zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte dosiert wird. Alternativ hierzu kann die Folie so schlecht löslich sein, daß erst der Formkörper aufgelöst wird und die in der Hohlform enthaltene Aktivsubstanz hierdurch freigesetzt wird.

Abhängig von diesem Freisetzungsmechanismus lassen sich beispielsweise Formkörper realisieren, bei denen die in der Hohlform enthaltene Aktivsubstanz in der Reinigungsflotte gelöst vorliegt, bevor die Bestandteile des Hohlkörpers gelöst sind, oder nachdem dies geschehen ist. So sind einerseits Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich die in dem durch die Folie und den Hohlkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz schneller löst als der Hohlkörper. Aber auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die in dem durch die Folie und den Hohlkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz langsamer löst als der Hohlkörper, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Alternativ zum Verschließen mit einer Folie können die befüllten Hohlkörper auch durch Auftragen einer Schmelze, Lösung, Emulsion oder Dispersion der vorstehend genannten Folienmaterialien verschlossen werden. Hierbei bildet sich die verschließende Schicht aus der Schmelze, Lösung, Emulsion oder Dispersion durch Abkühlung oder Verdampfung des Lösungsmittels, d.h. die verschließende „Folie" wird auf der Hohlform erzeugt. Diese Alternative läßt sich insbesonndere bei vollständig befüllten Hohlformen anwenden, während nur teilweise befüllte Hohlformen zweckmäßigerweise auf andere Art verschlossen werden, sofern man auf eine „Beweglichkeit" des Inhalts Wert legt, beispielsweise als besonderen Kaufanreiz.

Selbstverständlich lassen sich die Hohlkörper in Schritt i) auch so herstellen, daß sie mit einem weiteren befüllten Hohlkörper verbunden und auf diese Weise verschlossen werden können. Solche Körper sind aus zwei halbschalen ohne Hinterschneidungen zusammengefügte Formen, welche eine Äquatorialebene besitzen. Letztere muß nicht zwingend mittig angeordnet sein, sondern kann beispielsweise auch im oberen bzw. unteren Drittel, Vierte, Fünftel usw. liegen. Diese Vorgehensweise wird erleichtert, wenn die in Schritt i) hergestellten Hohlkörper Flanschteile besitzen. Alternativ kann die Haftung der Formteile aneinander auch nur über die Begrenzungskanten der Öffnungsflächen erfolgen. So sind auch Verfahren bevorzugt, bei denen die Hohlfom Flanschteile besitzt und in Schritt iii) durch Verschweißung mit einer weiteren Hohlform verschlossen wird.

Ein kompletter Herstellungsablauf wird nachstehend am Beispiel einer Schmelze als Ausgangsmaterial für die Hohlform erläutert – selbstverständlich lassen sich sämtliche anderen der vorstehend genannten Erstarrungsmechanismen völlig analog anwenden. In einer ersten Vorstufe wird das Formschalenmaterial in einem Vorlagebehälter aufgeschmolzen und auf die benötigte Gießtemperatur temperiert, wobei gegebenenfalls gezielt vorkristallisiert werden kann. Die Schmelze wird dann über beheizte und/oder isolierte Leitungssysteme den Dosierstationen zugeführt; parallel hierzu werden die einzelnen Gießformen auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt bzw. gekühlt.

In einer Gießmaschine wird die flüssige Schmelze in die Formenmulden eindosiert, wobei diese bis zum oberen Matrizenrand befüllt werden. In der Regel laufen mehrere gleichgestaltete Gießformen an der Gießmaschine vorbei und werden befüllt. Nach dem Verlassen derr Gießmaschine (bzw. dem Vorbeifahren am Dosierkopf) werden die befüllten Formen entweder einer Kühlstrecke zugeleitet oder so lange bewgt oder „geparkt", bis die Schmelze von außen zu erstarren beginnt. Wesentlich für die spätere Wandstärke der zu bildenden Formschale ist dabei unter anderem die stoffabhängige Kühlzeit.

Nach Ablauf der vorgegebenen Zeit wird die Form einmal von oben nach unten gewendet oder kopfüber umgestülpt, so daß die noch nicht erstarrte und überschüssige Schmelzmasse aus der Form in ein bereitstehendes Auffangreservoir zur Rückführung in den Prozeß ausläuftt. Je nach Stoffsystem und insbesondere bei langsam erstarrenden Schmelzen ist zum zeitpunkt des Entleerens noch keine vollständig erstarrte Schale ausgebildet, so daß hauptsächlich die Adhäsion an der Gießform für den Verbleib der Schmelzmasse in der Form sorgt. Die adhäsive Schalenbildung kann durch eine Exzenterbewegung der Form unterstützt werden, wobei die Zentrifugalkräfte die noch fließende Schmelze gleichmäßig an die Formoberfläche transportieren und für die Ausbildung einer Schale mit gleichmäßiger Wandtsärke sorgen. Auch eine Entgasung der Schmelze durch Vibration der Form kann eventuell notwendig sein.

Hiernach kann die Ausbildung der Schale durch eine Kühlung vervollständigt werden. Gegebenenfalls über den Rand der Gießform überstehende Schalenrest können abgeschnitten werden, wobei Messer oder Thermowalzen zum Einsatz gelangen können.

Die ausgebildete Formschale wird dann befüllt und die Füllung später gegebenenfalls abgekühlt. Hierbei wird die Form je nach gewünschter Artt des Verschließens vollständig oder nur teilweise befüllt. Zum Verschließen der Form kann eine absiegelnde Sperrschicht aufgetragen werden (insbesondere bei flüssigen Füllungen), welche aus einer Substanz besteht, die einen tieferen Schmelzpunkt aufweist als das Schalenmaterial und sich gut versprühen läßt. Das feste Verschließen der Form kann danach mittels Auffüllen der mit Füllung versehenen Formschale

mit der Schmelze für das Schalenmaterial erfolgen. Zur gleichmäßigen Deckelausbildung und zur eventuell erforderlichen Entgasung kann während der Erstarrungszeit die Form wiederum in Vibrationen versetzt werden. Die Erstarrung zum fertigen Formkörper kann auch hier durch das Durchlaufen einer Kühlstrecke gefördert werden.

Zuletzt werden die Formkörper in einer Formentleerstation entformt. Hierzu wird die Form von oben nach unten gewendet, so daß der gebildete Formkörper nach unten auf ein Transportband fallen kann oder abgelegt wird. Dieser Entfromungsschritt kann durch Verdrehen/Twisten der Form oder durch Schlag auf deren Rückseite unterstützt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können wie bereits erwähnt in beliebiger Form und Größe hergestellt werden und vereinen einen hohen ästhetischen Reiz mit großer technischer Flexibilität und der Möglichkeit, verschiedene Produktvorteile wie beispielsweise controlled-release-Konzepte zu verwirklichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche mindestens anteilsweise von erstarrtem Material umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umfassung eine Wandstärke 100 bis 6000 µm aufweist und aus einem Material besteht, welches durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Kühlung unter den Schmelzpunkt, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch Kristallisation, durch chemische Rekation(en), insbesondere Polymerisation, durch Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung, durch Sinterung oder mittels Strahlenhärtung, insbesondere durch UV-, Alpha- Beta- oder Gammastrahlen hergestellt wurde.

Die Mechanismen, nach denen die Bildung der Hohlform erfolgen kann, wurden weiter oben ausführlich beschrieben. Diese Ausführungen gelten auch für die Umfassung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel. Der Begriff „mindestens anteilsweise von erstarrtem Material umfaßt" kennzeichnet dabei, daß zumindest ein Teil der Oberfläche der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung von erstarrtem Material im Sinne der vorstehend genannten Definition umfaßt ist. Der nicht von erstarrtem Material umfaßte Teil kann entweder auf andere Weise umfaßt sein (z.B. mit Folie abgedeckt, siehe oben) oder direkten Kontakt zur Atmosphäre besitzen. Da nach dem weiter oben beschriebenen Herstellverfahren die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in eine Hohlform eingefüllt wird, sind hier erfindungsgemäße portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die Umfassung mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 70% und insbesondere mindestens 80% der Oberfläche des portionierten Mittels bedeckt.

Ähnliche Aussagen lassen sich auch zu dem Massen machen, die die Umfassung und das Umfaßte einnehmen. Hier sind portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen das Verhältnis der Massen von Umfassung und Inhalt im Bereich von 10:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 2:1 bis 1:100, besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:50 und insbesondere von 1:5 bis 1:25, liegt.

Wie weiter oben erwähnt, sind Schmelzen besonders geeignet. Auch bei den erfindungsgemäßen portionierten Wasch- oder Reinigungsmitteln sind demnach solche bevorzugt, bei denen die Umfassung aus einem Material besteht, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 250°C liegt.

Auch bei den portionierten Wasch- oder Reinigungsmitteln sind bestimmte Stoffe, die oben ausführlich beschrieben wwurden, als Umfassung besonders geeignet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride, Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate und/oder Harnstoff in Mengen von mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Umfassung, enthält.

Die in der Umfassung mindestens anteilsweise eingeschlossene Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung kann wie vorstehend ausführlich beschrieben in jedweder Form vorliegen. Portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen die umfaßte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in flüssiger, pastöser, gelartiger oder teilchenförmiger Form oder in Form einer Suspension oder Emulsion vorliegt und von der Umfassung vollständig eingeschlossen ist, sind demnach eine weitere beevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Gemäß der Erfindung besonders bevorzugt ist es, die Herstellung des/der formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörper(s) durch Spritzgießen zu bewirken. Insbesondere thermoplastische Polymere können nach diesem Verfahren hervorragend zu formstabilen Hohlkörpern, insbesondere gegebenenfalls zu formstabilen Hohlkörpern, die in ihrem Innern Einrichtungen zum Kompartimentieren enthalten, verarbeitet werden. Das Spritzgießen geeigneter Materialien erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen bei hohen Drücken und Temperaturen, beispielsweise bei temperaturen zwischen 100 und 220°C, insbesondere oberhalöb des Erweichungspunkts des Thermoplasten, beispielsweise bei 140 °C und höher, insbesondere bei ca. 180 °C, und einem Druck zwischen 500 und 2.000 bar, vorzugsweise von > 1.000 bar, insbesondere bei ca. 1.400 bar, mit den Schritten des Schließens der an den Extruder zum Spritzgießen angeschlossenen Form, Ein-

spritzen des Polymers bei hoher Temperatur und hohem Druck, Erkalten des spritzgegossenen Formlings, Öffnen der Form und Entnehmen des geformten Rohlings. Weitere optionale Schritte wie das Aufbringen von Trennmitteln, das Entformen usw. sind dem Fachmann bekannt und können nach an sich bekannter Technologie durchgeführt werden.

Die Vorteile der Verfahresweise der Herstellung der formstabilen Hohlkörper durch Spritzgießen liegen in der ausgereiften Technologie dieser Verfahrensweise, der hohen Flexibilität in Bezug auf die verwendbaren Materialien, der Möglichkeit, exakt gewünschte Wandstärken s des Formlings bzw. formstabilen Hohlkörpers zu erhalten und der Möglichkeit, in einem Schritt mit hoher Reproduzierbarkeit einen formstabilen Hohlkörper mit einer oder mehreren integralen Kompartimentierungs-Enrichtung(en) herzustellen.

Die in der hier offenbarten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-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 Phasen(systeme) portionieren lassen.

Die gleichzeitige Portionierung mehrerer unterschiedlicher Füllungen erfordert Hohlkörper, welche Kompartimentierungseinrichtungen umfassen. Die Herstellung solcher Hohlkörper aus mehreren aneinandergrenzenden Kompartimenten stößt mit herkömmlichen Verfahren auf Schwierigkeiten. Die vorliegende Anmeldung offenbart ein Verfahren zur Herstellung solcher Hohlkörper und der daraus herstellbaren Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion umfassend

(a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung;
(b) wenigstens eine die wenigstens eine Zubereitung nach (a) ganz oder teilweise umgebende Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material; und
(c) gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s),

umfassend die Schritte

(i) Herstellung des/der formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörper(s) durch Spritzgießen;

(ii) Befüllung des/der Kompartiment(s/e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung;

(iii) gegebenenfalls anschließendes Verschließen des/der formstabilen Hohlkörper(s) unter Ausbilden einer teilweisen oder vollständigen Umfassung um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en).

Hierzu wird in Schritt (i) ein Hohlkörper spritzgegossen, welcher einer oder mehrere Räume zur Aufnahme wasch-, spül- oder reinigungsaktiver Zubereitungen aufweist. Das Spritzgießen geeigneter Materialien erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen bei hohen Drücken und Temperaturen mit den Schritten des Schließens der an den Extruder zum Spritzgießen angeschlossenen Form, Einspritzen des Polymers bei hoher Temperatur und hohem Druck, Erkalten des spritzgegossenen Formlings, Öffnen der Form und Entnehmen des geformten Rohlings. Weitere optionale Schritte wie das Aufbringen von Trennmitteln, das Entformen usw. sind dem Fachmann bekannt und können nach an sich bekannter Technologie durchgeführt werden.

Die Vorteile der Verfahrensweise der Herstellung der formstabilen Hohlkörper durch Spritzgießen liegen in der ausgereiften Technologie dieser Verfahrensweise, der hohen Flexibilität in Bezug auf die verwendbaren Materialien, der Möglichkeit, exakt gewünschte Wandstärken s des Formlings bzw. formstabilen Hohlkörpers zu erhalten und der Möglichkeit, in einem Schritt mit hoher Reproduzierbarkeit einen formstabilen Hohlkörper mit einer oder mehreren integralen Kompartimentierungs-Einrichtung(en) herzustellen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird Schritt (i) bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar, durchgeführt.

Die Temperatur des Materials, das spritzgegossen werden soll, liegt vorzugsweise oberhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes des Materials und hängt damit auch von der Art des Materials für den Hohlkörper ab. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird Schritt (i) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, durchgeführt.

Die Werkzeuge, die die Materialien aufnehmen, sind vorzugsweise vortemperiert und weisen Temperaturen oberhalb Raumtemperatur auf, wobei Temperaturen zwischen 25 und 60°C und insbesondere von 35 bis 50°C bevorzugt sind.

Unabhängig vom eingesetzten Material für den Hohlkörper (siehe unten), aber abhängig von den gewünschten Auflöseeigenschaften kann die Dicke der Wandung variiert werden. Dabei sollte die Wandung einerseits so dünn gewählt werden, daß eine zügige Auflösung bzw. Desintegration erreicht wird und die Inhaltsstoffe zügig in die Anwendungsflotte freigesetzt werden, doch ist auch eine gewisse Mindestdicke erforderlich, um der Hohlform die gewünschte Stabilität, insbesondere Formstabilität, zu verleihen.

Unter dem Begriff „formstabiler Hohlkörper" wird erfindungsgemäß verstanden, daß die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen enthaltenden Formkörper 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, die sich auch unter den genannten Bedingungen über längere Zeit nicht verändert. Dabei ist es erfindungsgemäß ohne Einfluß, ob diese Strukturstabilität aus den sich aufgrund verschiedener nachfolgend genannter Parameter ergebenden Eigenschaften des formstabilen Hohlkörpers allein oder (auch) aus dem Vorhandensein von Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder (auch) aus der Befüllung mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen resultiert. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weisen bereits die formstabilen 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 Spülmittel-Portionen auswirkt.

Die Druckbeständigkeit der formstabilen Hohlkörper gemäß der Erfindung wird in der (an sich üblichen) Weise so gemessen, daß unbefüllte und gegebenenfalls mit Kompartimentierungs-Einrichtungen versehene Hohlkörper mit Folien oder Deckeln verschlossen werden und an diese Hohlkörper bei Raumtemperatur ein innen anliegendes, stetig steigendes Vakuum angelegt wird, bis der Hohlkörper zu kollabieren beginnt. Die Eigen-Formstabilität der Hohlkörper sollte besonders bevorzugt so sein, daß bei derartigen Vakuum-Kollaps-Tests unbefüllter und gegebenenfalls mit Kompartimentierungs-Einrichtungen versehener Hohlkörper ein Kollabieren nicht vor Erreichen eines Vakuums von 900 mbar, vorzugsweise von 750 mbar und insbesondere von 500 mbar beginnt. Insofern unterscheiden sich die erfindungsgemäß verwendeten Hohlkörper grundlegend von Folien oder sogenannten „pouches", wie sie zur Bereitstellung von Waschmitteln, Reinigungsmitteln oder Spülmitteln ebenfalls verwendet werden. Diese Kollabieren bereits bei einem Druck, der nur geringfügig unter dem Atmosphärendruck liegt. In ähnlicher Weise unterscheiden sich die erfindungsgemäßen formstabilen Hohlkörper jedoch auch von (nachträglich auf Formkörper aufgebrachten) Coatings: Die erfindungsgemäßen Hohlkörper stellen eine eigenständige, selbst-tragende Umhüllung dar, die im Regelfall bereits vor der Befüllung mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponen-

te(n) existiert und anschließend befüllt wird. Im Gegensatz dazu werden Coatings auf bereits existierende Formkörper (z. B. Preßkörper, Granulate, Extrudate usw.) aufgebracht und dann getrocknet bzw. ausgehärtet; sie bilden erst danach eine den Formkörper umgebende Umhüllung.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden in Schritt (i) Hohlkörper hergestellt, bei welchen ein Kollabieren nicht vor Erreichen eines Vakuums von 250 mbar, vorzugsweise von 100 mbar und insbesondere von 20 mbar beginnt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der in Schritt (i) hergestellten Umfassung (b) 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

Der Einsatz von Polymeren, welche einen Fließindex (MFI) unterhalb von 120, vorzugsweise unterhalb von 10 und insbesondere unterhalb von 8 aufweisen, ist bevorzugt.

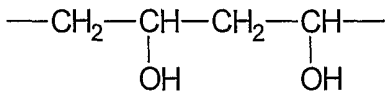
Regelmäßig weist der durch Spritzgießen hergestellte formstabile Hohlkörper nicht auf allen Seiten geschlossene Wände auf und ist auf mindestens einer seiner Seiten – bei einem kugelförmigen oder elliptischen Körper im Bereich eines Teils seiner Schale – herstellungsbedingt offen. Durch die verbliebene Öffnung wird/werden in das/die im Innern des formstabilen Hohlkörpers gebildete(n) Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) eingefüllt. Dies geschieht ebenfalls auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise im Rahmen von aus der Süßwarenindustrie bekannten Herstellungsverfahren; denkbar sind auch in mehreren Schritten ablaufende Verfahrensweisen. Eine einstufige Verfahrensweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn neben festen Zubereitungen auch flüssige Komponenten umfassende Zubereitungen (Dispersionen oder Emulsionen, Suspensionen) oder sogar gasförmige Komponenten umfassende Zubereitungen (Schäume) in die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in den Hohlkörpern eingearbeitet werden sollen.

Als Materialien für den in Schritt (i) herzustellenden Hohlkörper bieten sich insbesondere Polymere an, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen die in Schritt (i) hergestellte Umfassung (b) ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

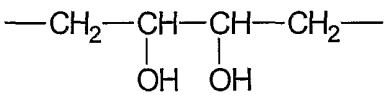
Besonders bevorzugt ist der Einsatz wasserlöslicher Polymere als Material für die Hohlkörper. Hierbei haben sich Verfahren bewährt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die in Schritt (i) hergestellte Umfassung (b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein

Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als Beschichtungsmaterialien besonders bevorzugt. „Polyvinylalkohole" (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkörper aus einem Polyvinylalkohol bestehen, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Hohlkörper Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen die Hohlkörper, die in Schritt (i) hergestellt werden, aus einem Polyvinylalkohol bestehen, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

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

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.), Goh-

senol® 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.).

Zur Erleichterung des Spritzgußvorgangs (also ihrer Herstellung) können die Hohlkörper Plastifizierhilfsmittel enthalten. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn als Material für die Hohlkörper Polyvinylalkohol oder partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat gewählt wurden. Der Anteil der Plastifizierhilfsmittel (bezogen auf das Polymer) beträgt üblicherweise bis zu 15 Gew.-%, wobei Werte zwischen 5 und 10 Gew.-% bevorzugt sind. Als Plastifizierhilfsmittel haben sich insbesondere Glycerin, Triethanolamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylen- oder Dipropylenglycol, Diethanolamin und Methyldiethylamin bewährt.

Neben den Plastifizierhilfsmitteln sind Entformungszusätze wichtige Hilfsstoffe, die in den Spritzgußmassen eingesetzt werden können. Aus den Gruppen der Fettstoffe und der feinteiligen Stoffe haben sich dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Stearinsäure und/oder Stearate sowie pyrogene Kieselsäuren (Aerosil®) sowie Talkum bewährt. Der Anteil der Entformungszusätze (bezogen auf das Polymer) beträgt üblicherweise bis zu 5 Gew.-%, wobei Werte zwischen 0,5 und 2,5 Gew.-% bevorzugt sind.

Weitere als Entformungszusätze einsetzbare Substanzen stammen insbesondere aus der Gruppe der Fettstoffe. Unter Fettstoffen werden im Rahmen dieser Anmeldung bei Normaltemperatur (20 °C) flüssige bis feste Stoffe aus der Gruppe der Fettalkohole, der Fettsäuren und der Fettsäurederivate, insbesondere der Fettsäureester, verstanden. Umsetzungsprodukte von Fettalkoholen mit Alkylenoxiden zählen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung zu den Tensiden (siehe oben) und sind keine Fettstoffe im Sinne der Erfindung. Als Fettstoffe lassen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren und Fettsäuregemische, Fettsäureester mit Alkanolen bzw. Diolen bzw. Polyolen, Fettsäureamide, Fettamine usw. einsetzen.

Als Fettalkohle werden beispielsweise die aus nativen fetten und Ölen zugänglichen Alkohole 1-Hexanol (Capronalkohol), 1-Heptanol (Önanthalkohol), 1-Octanol (Caprylalkohol), 1-Nonanol (Pelargonalkohol) , 1-Decanol (Caprinalkohol), 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol (Laurylalkohol), 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol (Myristylalkohol), 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol (Cetylalkohol), 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol (Stearylalkohol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-ol, 1-Heneicosanol, 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol) sowie Mi-

schungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C_{13-15}-Oxoalkohole oder Mischungen aus C_{12-18}-Alkoholen mit C_{12-14}-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C_{16-18}-Alkohole. Spezielle Beispiele für Alkohole, die als Komponente b) eingesetzt werden können, sind die bereits obengenannten Alkohole sowie Laurylalkohol, Palmityl- und Stearylalkohol und Mischungen derselben.

Bevorzugte Entformungszusätze sind dabei C_{10-30}-Fettalkohole, vorzugsweise C_{12-24}-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung von 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 9-cis-Octadecen-1-ol, all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol, 1-Docosanol und deren Mischungen.

Als Entformungszusatz lassen sich auch Fettsäuren einsetzen. Diese werden technisch größtenteils aus nativen Fetten und Ölen durch Hydrolyse gewonnen. Während die bereits im vergangenen Jahrhundert durchgeführte alkalische Verseifung direkt zu den Alkalisalzen (Seifen) führte, wird heute großtechnisch zur Spaltung nur Wasser eingesetzt, das die Fette in Glycerin und die freien Fettsäuren spaltet. Großtechnisch angewendete Verfahren sind beispielsweise die Spaltung im Autoklaven oder die kontinuierliche Hochdruckspaltung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Fettstoff einsetzbare Carbonsäuren sind beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie der ungesättigten Sezies 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure). Selbstverständlich sind auch Tridecansäure, Pentadecansäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Erucasäure, Elaeostearinsäure und Arachidonsäure einsetzbar. Aus Kostengründen ist es bevorzugt, nicht die reinen Spezies einzusetzen, sondern technische Gemische der einzelnen Säuren, wie sie aus der Fettspaltung zugänglich sind. Solche Gemische sind beispielsweise Koskosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C_8, 6 Gew.-% C_{10}, 48 Gew.-% C_{12}, 18 Gew.-% C_{14}, 10 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 8 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C_8, 5 Gew.-% C_{10}, 50 Gew.-% C_{12}, 15 Gew.-% C_{14}, 7 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{18}, 15 Gew.-% $C_{18'}$, 1 Gew.-% $C_{18''}$), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C_{14}, 26 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% $C_{16'}$, 2 Gew.-% C_{17}, 17 Gew.-% C_{18}, 44 Gew.-% $C_{18'}$, 3 Gew.-% $C_{18''}$, 1

Gew.-% C_{18}-''), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 28 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 63 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% C_{18}'), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 3 Gew.-% C_{14}, 5 Gew.-% C_{16}, 6 Gew.-% C_{16}', 1 Gew.-% C_{17}, 2 Gew.-% C_{18}, 70 Gew.-% C_{18}', 10 Gew.-% C_{18}'', 0,5 Gew.-% C_{18}''), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C_{12}, 2 Gew.-% C_{14}, 45 Gew.-% C_{16}, 2 Gew.-% C_{17}, 47 Gew.-% C_{18}, 1 Gew.-% C_{18}') sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C_{14}, 15 Gew.-% C_{16}, 5 Gew.-% C_{18}, 25 Gew.-% C_{18}', 45 Gew.-% C_{18}'', 7 Gew.-% C_{18}''').

Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei Fettsäurepolyolester bevorzugt sind. Als Fettsäurepolyolester kommen Mono- bzw. Diester von Fettsäuren mit bestimmten Polyolen in Betracht. Die Fettsäuren, die mit den Polyolen verestert werden, sind vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, wobei bevorzugt die technisch anfallenden Gemische der Fettsäuren verwendet werden, beispielsweise die von Kokos-, Palmkern- oder Talgfett abgeleiteten Säuregemische. Insbesondere Säuren oder Gemische von Säuren mit 16 bis 18 C-Atomen wie beispielsweise Talgfettsäure sind zur Veresterung mit den mehrwertigen Alkoholen geeignet. Als Polyole, die mit den vorstehend genannten Fettsäuren verestert werden, kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Sorbitol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Ethylenglycol, Polyethylenglycole, Glycerin und Polyglycerine in Betracht.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sehen vor, daß als Polyol, das mit Fettsäure(n) verestert wird, Glycerin verwendet wird. Demzufolge sind als Entformungszusätze Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäureglyceride bevorzugt. Besonders bevorzugte Entformungszusätze sind Fettstoffe aus der Gruppe der Fettalkohole und Fettsäuremonoglyceride. Beispiele für solche bevorzugt eingesetzten Fettstoffe sind Glycerinmonostearinsäureester bzw. Glycerin-monopalmitinsäureester.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Spritzgußmassen zu verhindern, können diese Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechnine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden das Material für die Hohlform, die Wandstärke und die Größe der Hohlform so gewählt, daß der Hohlkörper sich in unbewegtem Wasser von 20°C in weniger als 300 Sekunden, vorzugsweise in weniger als 60 Sekunden auflöst bzw. die Inhaltsstoffe der Füllung freisetzt. Dabei ist es nicht erforderlich, daß sich der gesamte Formkörper spontan auflöst. Vielmehr genügt es, wenn sich alle Bestandteile innerhalb des

Anwendungszeitraums unter den Anwendungsbedingungen auflösen. Für übliche Wasch- oder Spülprozesse bedeutet dies Temperaturen von 20°C und darüber, mechanische Einwirkung sowie Zeiten von weniger als 200 Minuten, vorzugsweise weniger als 60 Minuten, insbesondere unter 20 Minuten. Die Freisetzung der Inhaltsstoffe mindestens eines Kompartiments sollte jedoch vorzugsweise in weniger als 300 Sekunden, insbesondere in weniger als 60 Sekunden erfolgen. Dies kann durch Einsatz von Desintegrationshilfsmitteln, durch die Versiegelung eines Kompartiments mit einer dünnen, wasserlöslichen Folie, durch Auflösung eines eine Öffnung verschließenden „Stopfens" oder auf andere gängige Weise erfolgen.

Nähere Angaben zu Inhaltsstoffen (a) und deren Aufteilung auf einzelne Kompartimente sowie Angaben zu den Verfahrensschritten (ii) und (iii) sind den vorstehenden Ausführungen oben zu entnehmen.

Die Herstellung spritzgegossener Hohlkörper, wobei die Spritzgußmasse wasserlösliche Polymere umfaßt, ist im Stand der Technik bislang nicht beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Spritzgußverfahren für Hohlkörper, welche solche Polymere umfassen, also ein Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern durch Spritzgießen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Spritzgußmasse ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein oder mehrere Material(ien) aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, besonders bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

Wie bereits vorstehend beschrieben, sind dabei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Spritzgußmasse einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Auch bezüglich der Molekulargewichtsverteilung gilt das vorstehend Gesagte; hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Spritzgußmasse einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

Die erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich mit besonderem Vorteil durchführen, wenn der Anteil der wasserlöslichen Polymeren in der Spritzgußmasse hoch ist. Vorzugsweise besteht die gesamte Spritzgußmasse nur aus den wasserlöslichen Polymeren und gegebenenfalls Hilfsstoffen (siehe oben). Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die

Spritzgußmasse die genannten Polymere 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 der Spritzgußmasse, enthält.

Hinsichtlich der übrigen Verfahrensparameter (Druck, Temperatur) sowie der bevorzugt herzustellenden Formkörper gilt analog das vorstehend Ausgeführte.

Regelmäßig weist der durch Spritzgießen hergestellte formstabile Hohlkörper nicht auf allen Seiten geschlossene Wände auf und ist auf mindestens einer seiner Seiten – bei einem kugelförmigen oder elliptischen Körper im Bereich eines Teils seiner Schale – herstellungsbedingt offen. Durch die verbliebene Öffnung wird/werden in das/die im Innern des formstabilen Hohlkörpers gebildete(n) Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) eingefüllt. Dies geschieht ebenfalls auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise im Rahmen von aus der Süßwarenindustrie bekannten Herstellungsverfahren; denkbar sind auch in mehreren Schritten ablaufende Verfahrensweisen. Eine einstufige Verfahresweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn neben festen Zubereitungen auch flüssige Komponenten umfassende Zubereitungen (Dispersionen oder Emulsionen, Suspensionen) oder sogar gasförmige Komponenten umfassende Zubereitungen (Schäume) in die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in den Hohlkörpern eingearbeitet werden sollen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird/werden eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) in einander umgebende, vorzugsweise konzentrisch oder koaxial zueinander angeordnete Kompartimente gefüllt oder in die Form konzentrisch oder koaxial zueinander angeordneter oder einander teilweise oder vollständig umgebender Kompartimente gebracht. Diese werden, gegebenenfalls zusammen mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en), in einen getrennt hergestellten formstabilen Formkörper eingebracht. Dabei ist es möglich, daß die einander teilweise oder vollständig umgebenden Kompartimente, vorzugsweise die konzentrisch oder koaxial zueinander angeordneten Kompartimente, neben einem oder mehreren anderen, mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en) befüllten Kompartiment(en) in dem formstabilen Hohlkörper vorliegen oder allein in diesem enthalten sind.

In einem abschließenden Schritt wird der in seinem Innern eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) in einem Kompartiment enthaltende oder in mehren Kompartimenten verteilt enthaltende formstabile Hohlkörper verschlossen und so die Zubereitung(en) in seinem Innern versiegelt. Dies kann – wie oben bereits beschrieben – durch Aufbringen eines „Deckels" auf die noch offene (n-te) Fläche des formstabilen Hohlkörpers oder

– bei sphärischen oder elliptischen Hohlkörpern – durch Aufbringen einer entsprechenden Teil-Kugelschale oder Teil-Ellipsenschale auf die Öffnung geschehen. Das Aufbringen kann bevorzugterweise im Wege des Verklebens, vorzugsweise mit einem wasserlöslichen Kleber, des Verschmelzens, des Verschweißens oder auch gemäß anderen, dem Fachmann bekannten Arten des Verbindens erfolgen.

Abschließend betrifft die Erfindung auch ein Waschverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Waschen in einer handelsüblichen Waschmaschine, das die Schritte umfaßt, daß man

- eine Waschmittel-Portion nach der obigen Beschreibung in die Waschma-schine, insbesondere in deren Einspülkammer oder Waschtrommel, eingibt;
- die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die waschaktive(n) Zubereitung(en) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte gibt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

Ein in einem solchen Waschverfahren bevorzugt verwendbares Waschmittel umfaßt mehrere „Phasen", die in Kompartimenten in einem eine Waschmittel-Portion umfassenden formstabilen Hohlkörper gemäß der Erfindung enthalten sind. Die Einrichtungen zum Kompartimentieren, bevorzugt also mindestens eine Wandung eines jeden Kompartiments, löst sich aufgrund der inherenten Eigenschaften des Materials, das die jeweilige Wandung bildet, bei Einstellen bestimmter Parameter in Wasser bzw. in der wäßrigen Flotte. Die folgenden „Phasen" können beispielhaft für ein erfindungsgemäßes Waschmittel genannt werden:

Phase 1: anionisches Tensid, nicht-ionisches Tensid, Polycarboxylat, Citrat, Citronensäure, Phosphonate, Enzyme (ohne Protease);

Phase 2: Soda, Alkaliträger, Protease;

Phase 3: alkalische Builder, Zeolith, Silicate, Perborat, Percarbonat, Carboxymethylcellulose;

Phase 4: Parfüm, optische Aufheller, Soil Repellent, Weichmacher (einschl. Esterquats).

Die Wasserlöslichkeit der die Phasen umgebenden Wände/Kompartimentie-rungseinrichtungen kann so eingestellt werden, daß jeweils 5 bis 10 min nach dem Öffnen eines Kompartiments vergehen, bis der Inhalt des nächsten Kompartiments freigesetzt wird.

Vereinfachte Formen der Waschmittel-Portion können dadurch hergestellt werden, daß die Phase 2 weggelassen wird und deren Inhalt auf die Phasen 1 (Protease) und 3 (Soda, Alka-

liträger) verteilt wird, und daß in einer weiteren Vereinfachung neben der Phase 2 auch die Phase 4 weggelassen wird, Parfüm, optische Aufheller und Soil Repellent der Phase 3 zugeschlagen werden und der Weichspüler in einem separaten Produkt dosiert wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Reinigungsverfahren, das die Schritte umfaßt, daß man

- eine Reinigungsmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Reinigungsflotte eingibt;
- die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Zubereitung(en) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte gibt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.

Die Erfindung betrifft auch ein Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, das die Schritte umfaßt, daß man

- eine Spülmittel-Portion nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Geschirrspülmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer oder in deren Spülraum eingibt;
- die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die spülaktive(n) Zubereitung(en) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte gibt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.

Mit den Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen gemäß der Erfindung werden in vorteilhafter Weise die gestellten Aufgaben gelöst. So lassen sich unverträgliche waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitungen oder deren Komponenten räumlich trennen und können aufgrund des Fehlens einer gemeinsamen Kontaktfläche keine Reaktionen miteinander eingehen, insbesondere keine die Aktivität der jeweiligen Zubereitung beeinträchtigende Reaktion. Dies führt – insbesondere bei erhöhten Wirkstoffkonzentrationen – zu einer erhöhten Lagerstabilität der Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen, zu einer aufgrund des Fehlens eines Aktivitätsverlustes verbesserten Waschleistung und zur Einsparung von Aktivsubstanz, da der früher aufgrund des zu erwartenden Aktivitätsverlustes einzusetzende Überschuß an Aktivsubstanz in den Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen gemäß der Erfindung weggelassen werden kann. Weiter eröffnen sich dem Fachmann für die Kombination bisher als unverträglich angesehener Stoffe in Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Zubereitungen neue Rezepturmöglichkeiten. Es lassen sich aufgrund der räumlichen Trennung der Einzelkomponenten die technologischen Funktionen der Einzekomponenten unabhängig voneinander optimieren, ohne daß Einflüsse der Komponenten aufeinander zu befürchten sind.

Auch für den Anwender bieten sich deutliche Vorteile. Die in den Hohlkörpern mit einem oder mehreren Kompartimenten enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittek- oder Spülmittel-Portionen versprechen eine gleichbleibende und vorkonfektionierte Dosierung mit allen für den gesamten Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang erforderlichen oder erwünschten Komponenten. Bei der Dosierung tritt weder eine Staubbildung ein, noch müssen ein Verschütten von Produkt, ein Kontakt mit aktiven Wirkstoffen oder Unfälle infolge einer Aufnahme von aktiven Wirkstoffen befürchtet werden. Die Dosierung erfolgt in einem Schritt, und die Löslichkeit der Umfassung bzw. des Hohlkörpermaterials zur Freisetzung der Inhaltsstoffe erfolgt zuverlässig nach vorgegebener bzw. vorbestimmter Kinetik, so daß sich die Wasch-, Reinigungs- bzw. Spülergebnisse deutlich verbessern, verglichen mit pulverförmigen Mitteln oder verpreßten Formkörpern derselben Zusammensetzung ohne kompartimentierte Trennung der Komponenten.

Beispiele:

a) Spritzguß-Kompartimente:

Polyvinylalkohol-Granulat (Vinex® 2019 der Fa. Texas Polymers) wurde auf einer hydraulischen Schnecken-Spritzgußmaschine der Fa. Arburg aufgeschmolzen und in Einfachwerkzeuge mit Heißkanaldüse eingespritzt. In Beispiel 1 wurde eine trochoidförmige Schale mit drei gewellten Zwischenwänden und einem umlaufenden Rand hergestellt, in Beispiel 2 eine Halbkugel mit einem umlaufenden Stapelansatz und einem Rand.

Die Werkzeugtemperatur betrug 40°C, die Entformung erfolgte über ein luftunterstütztes Abstreifersystem. Weitere Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1: Spitzguß [Verfahrensschritt (i)]

Beispiel	**1**	**2**
Spritzdruck [bar]	1280	1120
Volumenstrom [ml/s]	50	45
Gesamtzyklus [s]	13	13
Temperatur des Materials [°C]	140-160	140-160
Wandstärke [mm]	0,55	0,55

Die auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellten Formschalen wurden in Wasser eingebracht und sie Zeit bis zum Zerfall bzw. bis zur vollständigen Auflösung gemessen:

Temperatur [°C]	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**
Zerfall nach [min]	12	7	5	4	2
vollständige Auflösung nach [min]	18	11	8	6	4

Polyvinylalkohol-Granulat (Vinex® 2019 der Fa. Texas Polymers) wurde auf einer hydraulischen Schnecken-Spritzgußmaschine der Fa. Arburg aufgeschmolzen und in Einfachwerkzeuge mit Heißkanaldüse eingespritzt, wobei die Schale die Form einer Halbkugel mit einem umlaufenden Stapelansatz und einem Rand aufwies.

Die Werkzeugtemperatur betrug 40°C, die Entformung erfolgte über ein luftunterstütztes Abstreifersystem. Weitere Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1: Spitzguß [Verfahrensschritt (i)]

Spritzdruck [bar]	1120
Volumenstrom [ml/s]	45
Gesamtzyklus [s]	13
Temperatur des Materials [°C]	140-160
Wandstärke [mm]	0,55

Eine Halbschale wurde mit einem wasserarmen handelsüblichen Flüssigwaschmittel (Persil® Gel, Handelsprodukt der Anmelderin) befüllt und mit einer Polyvinylalkohol-Folie der Firma Greensol verschlossen. Eine zweite Halbschale wurde mit einem extrudierten, Bleichmittel-haltigen Vollwaschmittel (Persil® Megaperls®, Handelsprodukt der Anmelderin) befüllt und anschließen ebenfalls mit einer PVAl-Folie verschlossen. Die beiden Teil-Hohlkörper in den geschlossenen Umfassungen (A) und (B) wurden dann mittels Klatkleber zusammengeklebt.

b) Schmelz-Kompartimente:

1. Herstellung von Hohlkugeln mit Spundloch:

In eine schließbare Doppelform aus themobeständigem Kunststoff (Makrolon®), bei der die Ober- und Unterschale jeweils die Form einer Halbkugel (Radius = 1 cm) aufwiesen, wurden jeweils 3 g der nachstehend aufgeführten Substanzen in geschmolzener Form eindosiert und die Form in geschlossenem Zustand eine Minute in alle Richtungen geschwenkt und im Raum gedreht. Nach dem Entformen erhielt man kugelförmige Hohlkörper mit Wandstärken zwischen 700 und 1000 µm, die sich durch ein Spundloch mit Wasch- oder Reinigungsmittel befüllen ließen.

Substanz	**Temperatur der Schmelze**
Kaliumhydrogensulfat	212 °C
Natriumhydrogensulfat	69°C
Maleinsäureanhydrid	63°C

2. Herstellung von Halbkugeln:

Beschichtete Aluminiumformen mit Auswerferstempel wurden bis zur Oberkante mit den in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Schmelzen befüllt und nach einer bestimmten Verweilzeit durch 180°-Drehung der Form von der nicht-erstarrten Flüssigkeit befreit. Die halbkugelförmigen Hohlkörper wurden danach entformt und zur weiteren Verarbeitung zwischengelagert. Parallel hierzu wurden die Löslichkeiten der Formkörper untersucht, indem die Halbkugeln in ein 2-Liter-Becherglas, das mit einem Liter destilliertem Wasser von 25°C befüllt war und mittels eines Magnetrührers bei 60 U/min bewegt wurde, gegeben wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt die nachstehende Tabelle:

Substanz	**Gießtemperatur [°C]**	**Verweilzeit in der Form [s]**	**Wandstärke [mm]**	**Lösezeit [s]**
97% Harnstoff, 3% PEG 35.000	145	5	1,7 - 2,0	5
	145	10	1,8 – 2,0	7
	145	15	2,1 – 2,3	10
	145	20	2,5 – 2,9	12
95% Harnstoff, 5% PEG 35.000	145	5	1,6 - 1,8	7
	145	10	1,7 – 1,9	8
	145	15	1,8 – 2,0	15
	145	20	2,3 – 2,6	18
93% Harnstoff, 7% PEG 35.000	145	5	1,7 - 1,9	7
	145	10	2,2 – 2,4	9
	145	15	2,9 – 3,1	15
	145	20	3,3 – 3,6	17

Die Halbkugeln wurden exemplarisch mit einer Reinigungsmittelzusammensetzung befüllt und verschlossen. Die Reinigungsmittelzusammensetzung hatte dabei folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat	16,0
Natriumtripolyphosphat	71,7
Natriumperborat	5,0
Tetraacetylethylendiamin	1,25
Benzotriazol	0,5
C_{12}-Fettalkohol mit 3 EO	1,25
Farbstoff	0,1
Enzyme	3,0
Parfüm	0,2
Silikonöl	1,0

Die befüllten Hohlkörper wurden mit einer Polyvinylakohol-Folie (Typ M8630, Firma Greensol) verschlossen.

Die erfindungsgemäßen Portionen zeichneten sich durch einen festen Verbund zwischen Folie und Hohlkörper aus, so daß kein Verlust von Aktivsubstanz auftreten konnte.

Patentansprüche

1. In einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, umfassend
(a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung;
(b) wenigstens eine die wenigstens eine Zubereitung nach (a) ganz oder teilweise umgebende Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material; und
(c) gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s).

2. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 1, umfassend einen formstabilen Hohlkörper aus einer wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umgebenden Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, nicht gepreßten Material mit wenigstens einem Kompartiment, wobei das/die Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthält/enthalten.

3. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 2, umfassend zwei oder mehrere, eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthaltende Kompartimente, die einander umschließend angeordnet sind.

4. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 1, umfassend zwei oder mehrere formstabile Hohlkörper aus einer wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umgebenden Umfassung aus einem oder mehreren unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, nicht gepreßten Material(ien) mit wenigstens je einem Kompartiment, wobei die Kompartiment(e) eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) enthalten.

5. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 4, worin die zwei oder mehreren formstabilen Hohlkörper aus mehreren, unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, nicht gepreßten Materialien bestehen.

6. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion in Form eines mindestens anteilsweise befüllten, in mindestens zwei Kompartimente unterteilten Hohlkörpers, umfassend
(a) eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung, welche von einer Umfassung (A), die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen

desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht, umgeben ist;

(b) eine weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung, welche von einer Umfassung (B), die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht, umgeben ist;

(c) gegebenenfalls weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen, welche gegebenenfalls von Umfassungen, die ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material bestehen, umgeben sind;

(d) gegebenenfalls weitere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form.

7. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere Umfassungen zu 20 bis 90 %, vorzugsweise zu 30 bis 80 % und insbesondere zu 40 bis 70 % ihrer Oberfläche aus formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Schalen bestehen, während der Rest durch eine wasserlösliche Folie gebildet wird.

8. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere Umfassungen so zusammengefügt sind, daß die nicht von einem gegebenenfalls vorhandenen Teil (d) gebildete Oberfläche der Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion zu mindestens 80 %, vorzugsweise zu mindestens 90 % und insbesondere ausschließlich aus dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material besteht..

9. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigsten eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung in den Umfassungen (A) oder (B) in flüssiger Form vorliegt.

10. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Umfassung durchsichtig oder durchscheinend ist, wobei die Wandstärke des ganz oder teilweise aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Materials 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

11. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassungen (A) und (B) aus einer mit Folie verschlossenen spritzgegossenen Halbschale gebildet werden, wobei die Wandstärke der Halbschalen der Umfassungen (A) und (B) 100 bis 1000 µm, vorzugsweise 150 bis 700 µm und insbesondere 250 bis 500 µm beträgt und die Dicke der Folie der Umfassung (A) 10 bis 200 µm, vorzugsweise 20 bis 100 µm und insbesondere 40 bis 80 µm beträgt und die Dicke der Folie der Umfassung (B) 20 bis 250 µm, vorzugsweise 40 bis 200 µm und insbesondere 60 bis 150 µm beträgt.

12. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie der Umfassungen (A) und (B) aus thermoplastischen Polymeren besteht, wobei die Folie der Umfassung (B) in der Anwendungsflotte langsamer oder verzögert löslich ist als die Folie der Umfassung (A).

13. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Umfassungen (A) und (B) mit einem wasserlöslichen Schmelzklebstoff erfolgt, so daß die Portion in der Anwendungsflotte innerhalb von 60 s, vorzugsweise innerhalb von 30 s, so desintegriert, daß die Folie der Umfassungen (A) bzw. (B) Kontakt zur Anwendungsflotte bekommt.

14. Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung (A) eine niotensidreiche Basiswaschmittelzusammensetzung, vorzugsweise ein Flüssigwaschmittel, enthält, während die Umfassung (B) vorzugsweise eine Zusammensetzung mit weiterem Nutzen, insbesondere eine Bleichzusammensetzungen und/oder eine Enzymzusammensetzung und/oder eine Duftstoffzubereitung und/oder eine Verfärbung-, Vergrauungs- oder Härteinhibitorzusammensetzung und/oder eine Weichmacherzusammensetzung, enthält.

15. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin der/die formstabile(n) Hohlkörper ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer, vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvin-ylalkohol (PVAL), umfaßt/umfassen.

16. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin der/die formstabile(n) Hohlkörper ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polysty-

rolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.

17. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, welche mindestens anteilsweise von erstarrtem Material umfaßt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung eine Wandstärke 100 bis 6000 µm aufweist und aus einem Material besteht, welches durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Kühlung unter den Schmelzpunkt, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch Kristallisation, durch chemische Rekation(en), insbesondere Polymerisation, durch Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung, durch Sinterung oder mittels Strahlenhärtung, insbesondere durch UV-, Alpha- Beta- oder Gammastrahlen hergestellt wurde.

18. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung aus einem Material besteht, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 250°C liegt.

19. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 70% und insbesondere mindestens 80% der Oberfläche des portionierten Mittels bedeckt.

20. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfassung einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride, Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate und/oder Harnstoff in Mengen von mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Umfassung, enthält.

21. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die umfaßte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung in flüssiger, pastöser, gelartiger oder teilchenförmiger Form oder in Form einer Suspension oder Emulsion vorliegt und von der Umfassung vollständig eingeschlossen ist.

22. Portioniertes Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Massen von Umfassung und Inhalt im Bereich von 10:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 2:1 bis 1:100, besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:50 und insbesondere von 1:5 bis 1:25, liegt.

23. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 6 oder 17, worin der/die formstabile(n) Hohlkörper aus mehreren Materialien, vorzugsweise aus ähnlichen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen.

24. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, worin zwei oder mehrere formstabile Hohlkörper unterschiedliche Form aufweisen.

25. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 9, worin die zwei oder mehreren formstabilen Hohlkörper einen lösbaren Verbund bilden, vorzugsweise durch Verkleben, Verschweißen, Verschmelzen oder Verklammern lösbar miteinander verbunden sind.

26. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Kompartimentierungs-Einrich-tung(en) (eine) eine Aktivitätsminderung wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Komponente inhibierende Einrichtung(en) ist/sind.

27. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Kompartimentierungs-Einrich-tung(en) (eine) die Qualität und/oder Quantität der Freisetzung von Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung bestimmende Einrichtung(en) ist/sind.

28. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 12, worin die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) (eine) die Freisetzung wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung in eine Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte mittels physikochemischer Parameter steuernde Einrichtung(en) ist/sind, vorzugsweise (eine) die Freisetzung mittels Disintegration nach einer bestimmten Zeit, bei einer bestimmten Temperatur, bei einem bestimmten pH-Wert, bei einer bestimmten Ionenstärke, aufgrund einer bestimmten mechanischen Stabilität und/oder aufgrund einer bestimmten Permeabilität steuernde Einrichtung(en) ist/sind.

29. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Kompartimentierungs-Einrich-tung(en) (eine) die Aktivität wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung steuernde Einrichtung(en) ist/sind.

30. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 14, worin die Kompartimentierungs-Einrichtung(en) (eine) einen controlled-release-Effekt liefernde Einrichtung(en) ist/sind oder (eine) desintegrierbare Einrichtung(en), vorzugsweise (eine) Perforationen aufweisende oder generierende Einrichtung(en) ist/sind.

31. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtung(en) einen Teil oder die Gesamtmenge wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung enthält/enthalten.

32. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin eine oder mehrere Kompartimentierungs-Einrichtung(en) zum Teil oder insgesamt aus wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung bestehen.

33. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, worin die Kompartimentierungs-Einrich-tung(en) aus einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung oder einer Grenzfläche zwischen zwei aneinandergrenzenden waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen besteht/beste-hen.

34. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, umfassend mindestens eine, bevorzugt mehrere, waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) aus der Gruppe anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge.

35. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, umfassend die mindestens eine, bevorzugt die mehreren, waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(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.

36. Verfahren zur Herstellung einer in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 20, umfassend die Schritte, daß man auf an sich bekanntem Weg einen oder mehrere formstabile(n) Hohlkörper herstellt, wobei unter Verpressen ablaufende Verfahren zur Herstellung des/der Hohlkörper(s) ausgenommen sind, diese(n) Hohlkörper gegebenenfalls mit einer oder mehreren Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s) versieht und das/die Kompartiment(e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung befüllt und gegebenenfalls anschließend den/die formstabilen Hohlkörper unter Ausbilden einer teilweisen oder vollständigen Umfassung um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en) schließt.

37. Verfahren zur Herstellung einer in einem mindestens anteilsweise befüllten, in mindestens zwei Kompartimente unterteilten Hohlkörper enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion umfassend die Schritte
    (i) Herstellung von formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörpern;
    (ii) Befüllung der Holhlkörper bzw. Kompartimente mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen;
    (iii) Verschließen der formstabilen Hohlkörper unter Ausbildung von geschlossenen Umfassungen (A), (B) sowie gegebenenfalls weiteren geschlossenen Umfassungen, um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en);
    (iv) Verbinden der geschlossenen Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weiterer Umfassungen und/oder weiterer wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form zur Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion.

38. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (i) ein Spritzgußverfahren umfaßt, das vorzugsweise bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar und bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, durchgeführt wird.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlkörper bzw. Kompartimente in Schritt (ii) zu 20 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 95 %, besonders bevorzugt zu 40 bis 90 % und insbesondere zu 50 bis 85 % ihres Volumens mit wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitungen befüllt werden.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß das Verschließen der Hohlkörper durch Versiegelung mit einer wasserlöslichen Folie erfolgt, wobei die Folie eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der geschlossenen Umfassungen (A) und (B) sowie gegebenenfalls weiterer Umfassungen und/oder weiterer wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen in fester, formstabiler Form zur Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion in Schritt (iv) durch Kaltversiegeln, Verkleben mit wasserlöslichen Schmelzklebstoffen, Verkleben mit Klebstofflösungen oder mechanische Verbindung erfolgt.

42. Verfahren nach Anspruch 36, worin die Herstellung des/der formstabilen Hohlkörper(s) erfolgt durch Tiefziehen, Gießen oder Spritzgießen.

43. Verfahren zur Herstellung von portionierten Wasch- oder Reinigungsmitteln, umfassend die Schritte:

    i) Herstellung einer offenen Hohlform durch Erstarren;
    ii) Befüllung der Hohlform mit Wasch- oder Reinigungsmittel;
    iii) gegebenenfalls Verschließen der Hohlform.

44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die offene Holhform durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, durch Kühlung unter den Schmelzpunkt, durch Verdampfung von Lösungsmitteln, durch Kristallisation, durch chemische Rekation(en), insbesondere Polymerisation, durch Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung, durch Sinterung oder mittels Strahlenhärtung, insbesondere durch UV-, Alpha-Beta- oder Gammastrahlen hergestellt wird.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte i) und ii) gleichzeitig durchgeführt werden.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 oder 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte i) und ii) nacheinander durchgeführt werden.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Erstarren einer Schmelze erfolgt, wobei die

Schmelze aus einem Material besteht, dessen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 1000°C, vorzugsweise von 42,5 bis 500°C, besonders bevorzugt von 45 bis 200°C und insbesondere von 50 bis 160°C, liegt.

48. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch zeitlich verzögerte Wasserbindung erfolgt, wobei die erstarrende Masse bezogen auf ihr Gewicht 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthält, welche durch Hydratisierung aushärten.

49. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Verdampfung von Lösungsmitteln erfolgt, wobei die erstarrende Masse bezogen auf ihr Gewicht 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% verdampfbare Lösungsmittel enthält.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt i) durch Sinterung erfolgt, wobei das fließfähige Gemisch durch Temperatureinwirkung oder chemische Reaktion zum Erstarren gebracht wird.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt i) hergestellte Hohlform Wandstärken von 100 bis 6000 µm, vorzugsweise von 120 bis 4000 µm, besonders bevorzugt von 150 bis 3000 µm und insbesondere von 200 bis 2500 µm aufweist, wobei Wandstärken unter 2000 µm wiederum bevorzugt sind.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt i) eine offene Gesenkform mit dem fließfähigen Schalenmaterial befüllt und nach einer Zeit t zwischen 0 und 5 Minuten die überschüssige Masse entleert wird.

53. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt i) eine offene Gesenkform mit dem fließfähigen Schalenmaterial befüllt und das Material durch einen Stempel an die Wände der Form gedrängt und so eine Hohlform hergestellt wird.

54. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 51, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt i) eine schließbare Doppelform mit der später erstarrenden Masse befüllt und während einer Zeit t zwischen 0 und 5 Minuten bewegt wird.

55. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 oder 51 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in Schritt i) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride, Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate, Polyethylengylcole, Polypropylengylcole Natriumacetat-Trihydrat und/oder Harnstoff in Mengen von mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelze, enthält.

56. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfom Flanschteile besitzt und in Schritt iii) durch Verschweißung mit einer weiteren Hohlform verschlossen wird.

57. Verfahren nach Anspruch 36 oder 42, worin die Herstellung des/der formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörper(s) durch Spritzgießen bewirkt wird.

58. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 36 oder 42 bis 43, worin der/die formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörper unvollständig geschlossen hergestellt wird/werden, das/die in dem/den unvollständig geschlossenen Hohlkörper(n) gebildete(n) Kompartiment(e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung befüllt wird/werden und gegebenenfalls der/die Hohlkörper unter Ausbilden einer teilweisen oder vollständigen Umfassung der wenigstens einen waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung geschlossen wird.

59. Verfahren nach Anspruch 58, worin formstabile, n begrenzende Flächen aufweisende, nicht kugelförmige Hohlkörper als Rohlinge mit (n – 1) Flächen und gegebenenfalls einer oder mehreren Einrichtung(en) zum Kompartimentieren durch Spritzgießen hergestellt werden, das/die in den Rohlingen gebildete(n) Kompartiment(e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung befüllt wird/werden und der befüllte Rohling unter Aufbringung der n-ten begrenzenden Fläche des/der Hohlkörper(s) vollständig geschlossen wird.

60. Verfahren nach Anspruch 36 und 42, worin eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) in einander vollständig umgebende, vorzugsweise konzentrisch oder koaxial zueinander angeordnete Kompartimente gefüllt oder in die Form konzentrisch oder koaxial zueinander angeordneter Kompartimente gebracht wird/werden und diese, gegebenenfalls zusammen mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungs-

aktiven oder spülaktiven Zubereitung(en), in einen getrennt hergestellten formstabilen Formkörper eingebracht und dieser gegebenenfalls vollständig verschlossen wird.

61. Verfahren zur Herstellung einer in einem oder mehreren formstabilen Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion umfassend
    (a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung;
    (b) wenigstens eine die wenigstens eine Zubereitung nach (a) ganz oder teilweise umgebende Umfassung aus einem unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen desintegrierbaren, dem/den Hohlkörper(n) Formstabilität verleihenden, nicht gepreßten Material; und
    (c) gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s),

    umfassend die Schritte
    (v) Herstellung des/der formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren umfassenden Hohlkörper(s) durch Spritzgießen;
    (vi) Befüllung des/der Kompartiment(s/e) mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung;
    (vii) gegebenenfalls anschließendes Verschließen des/der formstabilen Hohlkörper(s) unter Ausbilden einer teilweisen oder vollständigen Umfassung um die waschaktive(n), reinigungsaktive(n) oder spülaktive(n) Zubereitung(en).

62. Verfahren nach Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (i) bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar, durchgeführt wird.

63. Verfahren nach einem der Ansprüche 61 oder 62, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (i) bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, durchgeführt wird.

64. Verfahren nach einem der Ansprüche 61 bis 63, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der in Schritt (i) hergestellten Umfassung (b) 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

65. Verfahren nach einem der Ansprüche 61 bis 64, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt (i) hergestellte Umfassung (b) ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-

haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

66. Verfahren nach einem der Ansprüche 61 bis 65, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt (i) hergestellte Umfassung (b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

67. Verfahren zur Herstellung von Hohlkörpern durch Spritzgießen, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzgußmasse ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein oder mehrere Material(ien) aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, besonders bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

68. Verfahren nach Anspruch 67, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzgußmasse einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

69. Verfahren nach einem der Ansprüche 67 oder 68, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzgußmasse einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt.

70. Verfahren nach einem der Ansprüche 67 bis 69, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzgußmasse die genannten Polymere 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 der Spritzgußmasse, enthält.

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

- eine Waschmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 in die Wasch-maschine, insbesondere in die Einspülkammer oder Waschtrommel, eingibt;
- die gewünschten Waschbedingungen einstellt; und

- bei Eintreten dieser Bedingungen die waschaktive(n) Zubereitung(en) der Waschmittel-Portion in die Waschflotte gibt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

72. Reinigungsverfahren, umfassend die Schritte, daß man
- eine Reinigungsmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 in die Reinigungsflotte eingibt;
- die gewünschten Reinigungsbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die reinigungsaktive(n) Zubereitung(en) der Reinigungsmittel-Portion in die Reinigungsflotte gibt und diese mit dem zu reinigenden Gut in Kontakt bringt.

73. Spülverfahren, insbesondere Verfahren zum maschinellen Spülen in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, umfassend die Schritte, daß man
- eine Spülmittel-Portion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 in die Geschirrspülmaschine, insbesondere in deren Einspülkammer oder in deren Spülraum eingibt;
- die gewünschten Spülbedingungen einstellt; und
- bei Eintreten dieser Bedingungen die spülaktive(n) Zubereitung(en) der Spülmittel-Portion in die Spülflotte gibt und diese mit dem zu spülenden Gut in Kontakt bringt.