

(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
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100527 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 3/39**,
17/00, 17/04, 1/29, 3/18, 3/20

41569 Rommerskirchen (DE). **FABIAN, Sabine** [DE/DE];
Föhrentrasse 30, 41470 Neuss (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003705

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2005 (08.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 019 139.5 16. April 2004 (16.04.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SPECKMANN, Horst-Dieter** [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 24a, 40764 Langenfeld (DE). **ZIPFEL, Johannes** [DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Weg 1, 40724 Hilden (DE). **JONKE, Hermann** [DE/DE]; Sudetenstrasse 26, 40231 Düsseldorf (DE). **WERNER, Helga** [DE/DE]; Hauptstrasse 114,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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:** LIQUID-CRYSTALLINE WASHING OR CLEANING AGENT CONTAINING A PARTICULATE BLEACHING AGENT

(54) **Bezeichnung:** FLÜSSIGKRISTALLINES WASCH-ODER REINIGUNGSMITTEL MIT TEILCHENFÖRMIGEM BLEICHMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a liquid washing or cleaning agent, which contains a bleaching agent, little water, and a particulate peroxocarboxylic acid, and which forms a lamellar liquid-crystalline phase without the introduction of water. The invention also relates to a water-soluble portion containing the inventively composed agent.

(57) **Zusammenfassung:** Vorgeschlagen wird ein wasserarmes bleichmittelhaltiges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine teilchenförmige Peroxocarbonsäure enthält und ohne Wasserzutritt eine lamellar-flüssigkristalline Phase ausbildet. Gegenstand der Erfindung ist auch eine wasserlösliche Portion, enthaltend das erfindungsgemäss zusammengesetzte Mittel.



WO 2005/100527 A1

„Flüssigkristallines Wasch- oder Reinigungsmittel mit teilchenförmigem Bleichmittel“

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft strukturierte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die Peroxocarbonsäureteilchen enthalten.

Bei Wasch- und Reinigungsmitteln in flüssiger Form, insbesondere wenn sie Wasser enthalten aber auch wenn sie wasserfrei sind, kann es aufgrund von chemischer Inkompatibilität der einzelnen Inhaltsstoffe zu negativen Wechselwirkungen dieser Inhaltsstoffe untereinander und zur Abnahme ihrer Aktivität und damit zur Abnahme der Waschleistung des Mittels insgesamt kommen, auch wenn es nur relativ kurz gelagert wird. Diese Aktivitätsabnahme betrifft prinzipiell alle Waschmittelinhaltsstoffe, welche im Waschprozeß chemische Reaktionen ausführen, um zum Waschergebnis beizutragen, insbesondere Bleichmittel und Enzyme, obwohl auch tensidische oder sequestrierende Inhaltsstoffe, die für Lösungsvorgänge oder Komplexbildungsschritte verantwortlich sind, insbesondere in Gegenwart der genannten chemisch reaktiven Inhaltsstoffe in flüssigen, insbesondere wäßrigen Systemen nicht unbegrenzt lagerstabil sind.

Zur Lösung dieses Problems ist verschiedentlich vorgeschlagen worden, nicht alle für ein gutes Wasch- beziehungsweise Reinigungsergebnis wünschenswerten Inhaltsstoffe gleichzeitig in ein flüssiges Mittel einzuarbeiten, sondern dem Anwender des Mittels mehrere Komponenten zur Verfügung zu stellen, die er erst kurz vor dem oder während des Wasch- beziehungsweise Reinigungsvorgangs zusammengeben soll und die jeweils nur miteinander verträgliche Inhaltsstoffe enthalten, welche erst unter den Anwendungsbedingungen gemeinsam zum Einsatz kommen. Das gemeinsame Dosieren mehrerer Komponenten wird im Vergleich zum Dosieren nur eines einzigen flüssigen Mittels jedoch vom Anwender oft als zu aufwendig empfunden.

Imidoperoxycarbonsäuren sind als Bleichkomponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt. Problematisch ist jedoch ihre geringe Lagerstabilität, speziell in flüssigen

Formulierungen und bei höheren pH-Werten. Zur Lösung dieses Problems sind im Stand der Technik bereits Vorschläge gemacht worden.

So beschreibt die Europäische Patentanmeldung EP 0 5 10 761 A1 Partikel aus 6-Phthalimidoperoxihexansäure, die mit einer Schicht aus Wachs umhüllt sind, das einen Schmelzpunkt im Bereich von 40 °C bis 50° C aufweist. Aus diesen Partikeln kann das Bleichmittel daher nur bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes freigesetzt werden.

Die Europäische Patentanmeldung EP 0 653 485 offenbart Kapselzusammensetzungen, in deren Innerem 6-Phthalimidoperoxihexansäure als Dispersion in Öl vorliegt.

Der Effekt der im Stand der Technik beschriebenen Maßnahmen zur Bleichmittel-Stabilisierung, insbesondere wenn diese in flüssigen Mitteln vorliegen, ist zudem nicht immer ausreichend. Bei längeren Lagerzeiten ist trotz des Einsatzes der genannten Stabilisierungsmittel eine Zersetzung der Bleichmittel und demzufolge ein Verlust an Bleichwirkung und damit der Waschkraft zu beobachten.

Dem oben angesprochenen Wunsch des Verbrauchers nach Möglichkeiten einer bequemen Dosierung folgend, haben sich auch Produkte in vorportionierter Form am Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls umfangreich beschrieben. Es finden sich Beschreibungen von Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemitteln in Form verpresster Formkörper, also Tabletten, Blöcke, Briketts, Ringe und dergleichen sowie von in Folienbeuteln verpackten Portionen fester und/oder flüssiger Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemittel.

Im Fall der Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in Folienbeuteln verpackt in den Markt gelangen, haben sich Folienbeutel 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 Pflegemittel-Portion umgebende Folienbeutel 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 deutsche 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 $> 800 \mu\text{m}$ aufweisen.

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinanderfolgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung durch eine kleine Öffnung erfolgt. Verfahren, bei denen die Befüllung und Versiegelung parallel verläuft sind beispielsweise in der WO 97/35537 beschrieben. Die Befüllung der Kapseln erfolgt durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinanderdrehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufwiesen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst.

Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, ist in der internationalen Patentanmeldung WO 01/64421 offenbart. Der Herstellprozeß basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack[®]-Verfahren, wie es beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 14 114 69 beschrieben wird. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt

versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

In einem ersten Gegenstand, mit welchem das Problem der Stabilität von Peroxocarbon-säuren in flüssigen Mitteln gelöst wird, betrifft die Erfindung ein wasserarmes bleich-mittelhaltiges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine teilchenförmige Peroxocarbon-säure enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass es ohne Wasserzutritt eine lamellar-flüssigkristalline Phase ausbildet.

Unter wasserarm soll dabei ein Mittel verstanden werden, welches mehr als 0 Gew.-%, insbesondere mindestens 1 Gew.-%, aber nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Wasser enthält.

Das Merkmal „ohne Wasserzutritt“, welches sich auf die lamellar-flüssigkristalline Phase bezieht, soll bedeuten, daß direkt nach Herstellung des Mittels und bei Lagerung unter völligem Ausschluß von von außen kommendem Wasser eine lamellar-flüssigkristalline Phase besteht und auch bestehen bleibt. Bei Zutritt von Wasser aus der Umgebungsluft, der bei Lagerung unter Realbedingungen zum Beispiel schon durch Eindiffundieren durch das Verpackungsmaterial vorkommen kann, muß die lamellar-flüssigkristalline Phase allerdings nicht zwangsläufig unbegrenzt lange bestehen bleiben. Vielmehr kann sich diese zumindest teilweise in eine hexagonale Phase umwandeln, welche in einigen Fällen sogar noch zur Verbesserung der Stabilität der Peroxocarbon-säure führt.

Lamellar-flüssigkristalline Mittel sind im Stand der Technik bekannt. Durch gegebenenfalls teilweisen Ersatz der zu ihrer Herstellung verwendeten Wassermengen durch eine wäßrige Zusammensetzung, beispielsweise eine Dispersion, welche die Peroxocarbon-säure enthält, gelangt man zu erfindungsgemäßen Mitteln.

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Ethersulfat, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, insbesondere Paraffinöl, und bis zu 50 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol, insbesondere Stearylalkohol, neben bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser. Die genannten Wassermengen werden bevorzugt in einfacher Weise durch die

Verwendung handelsüblicher wasserhaltiger Qualitäten der sonstigen genannten Inhaltsstoffe in die Mittel eingearbeitet. Gewünschtenfalls kann der Wasseranteil auch teilweise, vorzugsweise bis zur Hälfte seiner Menge, durch wassermischbare niedere Alkohole, beispielsweise Methanol, Propanol, Glycerin und vorzugsweise Ethanol, ersetzt sein.

Unter einem Ethersulfat werden die Alkali- und Ammoniumsalze der Schwefelsäuremonoester von alkoxylierten, insbesondere mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten, geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, verstanden.

Gewünschtenfalls können erfindungsgemäße Mittel auch weitere Inhaltsstoffe, zu denen insbesondere Farbstoffe, Duftstoff, Enzyme, und/oder optische Aufheller zu rechnen sind, enthalten, durch welche die lamellar-flüssigkristalline Phase nicht unzumutbar beeinträchtigt wird.

Wesentlich ist, daß die erfindungsgemäßen Mittel eine teilchenförmige Peroxocarbon-säure enthalten. Vorzugsweise besitzt die Peroxocarbon-säure eine Wasserlöslichkeit im Bereich zwischen 50 und 800 ppm. Bevorzugt ist hier der Einsatz von 6-Phthalimidoperoxo-hexansäure. 6-Phthalimidoperoxo-hexansäure ist beispielsweise aus den europäischen Patenten EP 0 349 940 und EP 0 325 328 bekannt. Ihr Einsatz in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln ist beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 442 549, EP 0 477 190, EP 0 484 095 oder EP 1 010 750 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 00/27960, WO 00/27971 oder WO 00/29536 bekannt. Vorzugsweise liegt die Peroxocarbon-säure in feinteiliger Form, insbesondere mit mittleren Durchmessern unter 100 µm, vor. Mahlverfahren, mit deren Hilfe sich solche Teilchengrößen erreichen lassen, sind beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 00/27969 oder der deutschen Patentanmeldung DE 102 59 262 offenbart.

Erfindungsgemäße Mittel können in üblicher Weise in für flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel vorgesehene Behältnisse, beispielsweise Kanister oder Flaschen, abgefüllt und vom Anwender aus diesen dosiert werden. Aus Gründen der wie oben

beschrieben dann erleichterten Dosierung werden sie jedoch vorzugsweise in geeigneten Portionsverpackungen aus wasserlöslichem Material angeboten.

Ein bevorzugter weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine wasserlösliche Portion, enthaltend ein wie beschrieben erfindungsgemäß zusammengesetztes Mittel und hergestellt nach einem Verfahren umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen mindestens einer Kavität,
- b) Einführen eines wasserlöslichen polymeren Thermoplasts in die Kavität,
- c) Einfüllen des Mittels in die mit Thermoplast gefüllte Kavität(en) und
- d) Verschließen der durch die Schritte a) bis c) erhaltenen Portion.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Portionen ist das Rotary-Die-Verfahren, wie es beispielsweise in der WO 97/35537 zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln beschrieben wird. Die Herstellung wasserlöslicher Portionen erfolgt dadurch, dass das flüssige Mittel, über eine Dosiervorrichtung mittels eines Füllkeils lokal zwischen zwei Bänder aus wasserlöslichem polymeren Thermoplast eingespritzt wird, die sich auf zwei parallel zueinander drehbar gelagerten Formwalzen befinden, die an ihren Mantelflächen ringsum Hohlformen aufweisen, deren Gestalt jeweils einer halben herzustellenden Portion entspricht. Die Versiegelung erfolgt durch Druckkontakt der beiden Folienbänder. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Verbesserung der Versiegelung mindestens eine der wasserlöslichen Folienbänder vor dem Formkörperbildungsprozeß mit einem Lösungsmittel angelöst. Weiterhin bevorzugt ist die Hitzeversiegelung der beiden Portionshälften. Dazu können vorteilhafterweise die beiden Formwalzen als Elektroden für das dielektrische Verschmelzen der Folien miteinander dienen. Zur Erleichterung des Formbildungsprozesses mittels Einspritzen der Flüssigkeit kann vorteilhafterweise an den Kavitäten ein Vakuum angelegt werden. Dies führt dazu, dass der Injektionsdruck der Flüssigkeit verringert werden kann und somit die Gefahr der Kontamination des Polymermaterials mit flüssigem Füllgut an den Siegelpositionen herabgesetzt wird. Vorteilhafterweise weisen die Formwalzen im

Bereich der Formwalzenstege Aufrauungen auf. Durch die Aufrauung der Formwalzenstege wird die Haftreibung für die Folienbänder, aus denen die Portionen hergestellt werden, vergrößert.

Über die Gestalt der Hohlformen in den Formwalzen lassen sich Portionen mit ansonsten beliebigen Geometrien herstellen, die eine Spiegelebene aufweisen. Geometrien wie Kugeln, Eier, Kuben, Figuren sind im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt.

Über die Dosiervorrichtung wird eine genau abgemessene Menge des flüssigen Mittels in die sich ausbildende wasserlösliche Portion injiziert. Von besonderem Vorteil ist es, wenn der Injektionsstoß von einem Rückhub der Dosiervorrichtung gefolgt wird. Es wird so ein Nachtropfen oder Fadenziehen des Mittels, was wiederum zu einer Kontamination der wasserlöslichen Folie im Bereich der Versiegelungsposition führen kann, vermieden.

Ein weiterhin bevorzugtes Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Portionen ist das Blasformverfahren. Mittels Blasformen lassen sich wasserlösliche, flexible, vorzugsweise elastische, Hohlkörper herstellen, die Mittel, insbesondere Waschmittel-, Reinigungsmittel- und/oder Pflegemittel-Portionen, enthalten. Das Blasformverfahren weist wie auch das Rotary-Die-Verfahren im Vergleich zu Thermoform- und Spritzgußverfahren erhebliche verfahrenstechnische Vorteile auf. Das Blasformverfahren und das Rotary-Die-Verfahren ist materialsparend, da keine Quetschkanten, oder andere überstehende bzw. überschüssige Teile von den hergestellten Hohlkörpern entfernt werden müssen.

Die Herstellung einer wasserlöslichen Portion, enthaltend ein erfindungsgemäßes Mittel, mittels Blasformung umfaßt die Schritte:

- (a) Urformen eines Vorformlings aus einer Blasformmasse basierend auf einem wasserlöslichen polymeren Thermoplast;
- (b) Blasformen des Vorformlings in einer Kavität zu einem Hohlkörper;
- (c) Füllen des Hohlkörpers mit dem Mittel und

(d) flüssigkeitsdichtes Verschließen der so geformten und befüllten Portion.

Vorteilhafterweise erfolgt die Herstellung derart, dass

- (a) in einem ersten Schritt mittels Extrudieren ein Vorformling, vorzugsweise in Form eines Schlauchstücks, herstellt, und
- (b) in einem zweiten Schritt in einem Arbeitszyklus der Hohlkörper, vorzugsweise mittels eines unter Druck stehenden Gases, vorzugsweise Pressluft, geblasen, vorzugsweise zur endgültigen Hohlkörpergeometrie (entsprechend den Bemessungen der Kavität) und mit dem Mittel, insbesondere einem Wasch-, Pflege- und/oder Reinigungsmittel gefüllt, flüssigkeitsdicht verschlossen, sowie anschließend entformt wird.

Geeignete Blasformverfahren umfassen Extrusionsblasen, Coextrusionsblasen, Spritz-Streckblasen und Tauchblasen.

Die Kavität kann dabei aus mehrteiligen Formteilen aufgebaut sein, bevorzugt ist jedoch eine zweiteilige Kavität. Zur Abtrennung des Vorformlings und/oder zum Verschließen der Portionen wird in einer bevorzugten Ausführungsform eine Klinge verwendet, wie beispielsweise in der WO 01/64421 beschrieben. Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer vibrierenden Schneideeinrichtung, wie explizit in der EP 0 924 047 offenbart.

Die Befüll-Öffnung des Hohlkörpers nach dem Befüllen lässt sich weiterhin, vorzugsweise durch Materialschluß, bevorzugt mittels thermischer Behandlung, besonders bevorzugt durch Aufsetzen eines Schmelzkleckses, verschließen.

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

Die mittels Blasformverfahren oder Rotary-Die-Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen wasserlöslichen befüllten Portionen weisen in vorteilhaften Ausführungsformen folgende Eigenschaften auf, so daß:

- i) bei einer Dehnung entlang seiner längsten Achse eine Streckspannung von zwischen $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ und $\leq 15 \text{ N/mm}^2$, aufweist und/oder
- ii) bei einem Stauchweg von 22 mm senkrecht, mittig, in Richtung seiner kürzesten Achse eine Verformungsarbeit von zwischen $\geq 0,05 \text{ Nm}$ und $\leq 5 \text{ Nm}$ auftritt, und/oder
- iii) bei einer Kraft $F_1 > 0,1 \text{ N}$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s_1 verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung der ursprünglichen Form zurückkehrt, und/oder
- iv) nach Wegfall einer Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit v von zwischen $> 0,01 \text{ mm/min}$ und $\leq 650 \text{ mm/min}$ aufweist, und/oder
- v) das Elastizitätsmodul der Hohlkörperwand der mittels Blasformung oder Rotary-Die-Verfahren hergestellten flexiblen Portion bei einem Füllgrad von $\geq 90 \text{ Vol.-%}$ $\leq 1 \text{ GNm}^2$, vorzugsweise $\leq 0,1 \text{ GNm}^2$, bevorzugt $\leq 0,01 \text{ GNm}^2$ beträgt, und/oder
- vi) bei einem mit Mittel zu $\geq 90 \text{ Vol.-%}$ gefüllten blasgeformten oder nach dem Rotary-Die-Verfahren hergestellten Hohlkörper ein Stauchwiderstand F_{max} von zwischen $\geq 20 \text{ N}$ und $\leq 2000 \text{ N}$, auftritt.

Die erfindungsgemäßen Portionen lösen sich in Wasser vollständig oder im wesentlichen vollständig auf, wobei auf diese Weise die in dem geschlossenen Hohlkörper enthaltenen Mittel an die Umgebung abgegeben werden. Beispielsweise können die nach dem erfindungsgemäßen wasserlöslichen Portionen in einem wässrigen maschinellen Wasch-, Reinigungs- oder Pflegevorgang eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hohlkörper in handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen. Ein Einsatz der erfindungsgemäßen Portionen in Handwasch-

becken oder in einer Schüssel ist ebenfalls möglich. Wichtig zur Freisetzung des in der Portion enthaltenen Mittels ist ein diese von außen umgebendes wässriges Milieu.

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

Flexible Hohlkörper im Sinne dieser Erfindung umfassen insbesondere auch elastische Hohlkörper. Unter dem Begriff „elastischer Hohlkörper“ wird insbesondere verstanden, dass die die Mittel 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, wobei der gefüllte, blasgeformte oder nach einem Rotary-Die-Verfahren hergestellte Hohlkörper bei einer Dehnung entlang seiner längsten Achse eine Streckspannung von zwischen $\geq 3 \text{ N/mm}^2$ und $\leq 15 \text{ N/mm}^2$ aufweist, und/oder bei einem Stauchweg von 22 mm senkrecht, mittig, in Richtung seiner kürzesten Achse eine Verformungsarbeit von zwischen $\geq 0,05 \text{ Nm}$ und $\leq 5 \text{ Nm}$ auftritt, und/oder bei einer Kraft $F_1 > 0,1$ und $\leq 500 \text{ N}$ längs eines Weges s_1 verformbar ist und nach Wegfall der Krafteinwirkung in Richtung der ursprünglichen Form zurückkehrt, oder nach Wegfall der Krafteinwirkung die ursprüngliche Form vollständig oder nahezu vollständig annimmt, und/oder nach Wegfall einer Verformungskrafteinwirkung eine Rückstellgeschwindigkeit v von zwischen $> 0,01 \text{ mm/min}$ und $\leq 650 \text{ mm/min}$ aufweist, und/oder das Elastizitätsmodul der Hohlkörperwand des mittels Blasformung oder Rotary-Die-Verfahren hergestellten flexiblen mit Mittel zu $\geq 90 \text{ Vol.-%}$, gefüllten Hohlkörpers $\leq 1 \text{ GNm}^2$, vorzugsweise $\leq 0,1 \text{ GNm}^2$, bevorzugt $\leq 0,01 \text{ GNm}^2$ beträgt, und/oder bei einem mit Mittel, zu $\geq 90 \text{ Vol.-%}$ gefüllten blasgeformten Hohlkörper ein Stauchwiderstand F_{max} von zwischen $\geq 20 \text{ N}$ und $\leq 2000 \text{ N}$, auftritt. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weisen bereits die flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper selbst eine ausreichende Eigen-Formstabilität auf, da sich dies vorteilhaft auf

die Gängigkeit in Maschinen bei der Fertigung der Hohlkörper und der Befüllung während der Herstellung der Portionen auswirkt.

Wie vorstehend erwähnt, sollen sich die erfindungsgemäß hergestellten Portionen bevorzugt mindestens teilweise reversibel verformen lassen (bei irreversibler Verformung wäre keine Rückstellgeschwindigkeit messbar). In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verformung vollständig reversibel, d.h. es sind erfindungsgemäße portionierte Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt, bei denen die befüllte Portion nach Wegfall der Krafteinwirkung in ihre ursprüngliche Form zurückkehrt.

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

Wenn die Wegstrecke s_1 definiert ist, lässt sich nicht nur die Kraft, sondern auch die Verformungsarbeit exakt bestimmen. Bei den einer Krafteinwirkung durch einen Rundstab mit 8 mm Durchmesser und einer Eindringtiefe von $s_1 = 22$ mm liegt die Verformungsarbeit bei den mittels Blasformung oder Rotary-Die hergestellten flexiblen, befüllten Hohlkörpern deutlich unter den Werten von vergleichbaren starren ungefüllten Körpern, bei denen eine Verformungsarbeiten von wenigstens > 5 Nm geleistet werden muß.

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

Die Bestimmung des Stauchwiderstandes erfolgt gemäß DIN 55526 Teil 1 dadurch, dass Hohlkörper (= wasserlöslich Portion) aufrecht stehend zwischen die Platten einer Druck-

prüfeinrichtung gestellt und gestaucht wird, wobei die Druckkraft und der Plattenweg solange aufgezeichnet werden, bis der geforderte Stauchwiderstand und Plattenweg erreicht werden oder durch kritische Verformung bzw. Undichtwerden des Behältnisses ein Versagen eintritt.

Die Druckpresse wurde auf eine Stauchgeschwindigkeit von 10 mm/min eingestellt. Danach wurde der Prüfungsvorgang gestartet. Die bei einer Eindringtiefe von 22 mm auf die Portion ausgeübte Kraft [N] wurde auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt. Die Stauchfestigkeit wird in N angegeben. Hier sind erfindungsgemäße portioniertes Mittel enthaltende Hohlkörper mit und ohne Kompartimente bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Stauchwiderstand F_{\max} des portioniertes Mittel enthaltenden Hohlkörpers (= der befüllten Hohlkörper mit und ohne Kompartimente) 20 bis 2000 N, vorzugsweise 50 bis 1000 N, besonders bevorzugt 75 bis 600 N, weiter bevorzugt 100 bis 500 N und insbesondere 150 bis 400 N beträgt. Zu Prüfzwecken wird der mittels Blasformung oder Rotary-Die-Verfahren hergestellte Hohlkörper zu ≥ 90 Vol.-% mit Mittel gefüllt.

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

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

Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche geometrische Ausgestaltungen des Hohlkörpers mit und ohne Kompartimente blasformen. In einem einzigen Arbeitszyklus lassen sich so Flaschen, Kugeln, Weihnachtsmänner, Osterhasen oder andere Figuren blasfor-

men, die mit Mittel gefüllt werden können, anschließend verschlossen und dann entformt werden.

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

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

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

Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Ein übliches Verfahren, ist beispielsweise das Camsizer®-System von Retsch Technology oder das KeSizer® der Firma Kemira. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Hohlkörper bzw. Körper mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Hohlkörper als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der „Schattenwurf“ der zu untersuchenden Hohlkörper bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in „A visual method of estimating two-dimensional sphericity“ im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben. Die Meßgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen $1,5 \mu\text{m}$ bis 90 mm . Verfahren zur Bestimmung des Formfaktors für größere Teilchen sind dem Fach-

mann bekannt. Diese beruhen in der Regel auf den Prinzipien der vorgenannten Verfahren.

Die Wandungen des mittels Blasformung oder Rotary-Die-Verfahren hergestellten Hohlkörpers weisen normalerweise eine Wandstärke von zwischen 0,05 bis 5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06 bis 2 mm, bevorzugt von zwischen 0,07 bis 1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08 bis 1,2 mm, noch bevorzugter von zwischen 0,09 bis 1 mm und am meisten bevorzugt von zwischen 0,1 bis 0,6 mm, auf.

Die erfindungsgemäßen Portionen haben derart ausgebildete Wandstärken aus wasserlöslichem polymerem, dass das in der Portion enthaltende Mittel in der Regel in die wässrige Anwendungsflotte innerhalb von ≤ 5 min, vorzugsweise innerhalb von ≤ 3 min, bevorzugt innerhalb von ≤ 1 min, teilweise oder vollständig freigesetzt wird.

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

Das Innenvolumen der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Portionen kann beispielsweise von zwischen 0,5 ml und 2000 ml, vorzugsweise zwischen 2 ml und 500 ml, bevorzugt von zwischen 5 und 250 ml, weiter bevorzugt von zwischen 10 und 100 ml, noch bevorzugter von zwischen 20 und 75 ml und am bevorzugtesten von zwischen 40 und 50 ml, ausmachen.

Das zur Bildung des Hohlkörpers und/oder der Kompartimente verwendete wasserlösliche polymere Thermoplast ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe, Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere, wobei Polyvinylalkohol besonders bevorzugt ist.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell 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, Mowiol[®] 8-88 sowie Clariant L648.

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[®] 5 1-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX[®] 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol[®] NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen.

Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast 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-% ausmacht.

Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplasten in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts.

Vorteilhaft ist, wenn der Schmelzflussindex (Melt Flow Index) des polymeren Thermoplasts beim Extrudieren, gemessen im ersten Schritt bei 10 kg Stempellast, zwischen 1 und 30, bevorzugt zwischen 5 und 15, besonders bevorzugt zwischen 8 und 12 und/oder der Schmelzflussindex (MFI) der Blasformmasse, gemessen bei 2,16 kg Stempellast, zwischen 4 und 40, bevorzugt zwischen 5 und 20, besonders bevorzugt zwischen 8 und 15 beträgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders zum Blasformen geeignete Polyvinylalkohol-Typen sind mittel- bis hochviskos und besitzen beispielsweise MFI-Werte von 6-8 (bei 230°C, 2,16 kg Auflast, PVA-Blend von Hersteller Texas Polymers „Vinex 2034“ oder „2144“) bzw. 9-11 (bei 190°C; 10 kg Auflast, PVA-Blend „TP Vinex 5030“).

Die polymeren Thermoplasten können zur Verbesserung ihrer Bearbeitbarkeit Plastifizierungsmittel, d.h. Weichmacher, enthalten. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn als Polymermaterial für die Portion Polyvinylalkohol oder partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat gewählt wurde. Als Plastifizierungsmittel haben sich insbesondere Glycerin, Triethanolamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylen- oder Dipropylenglycol, Diethanolamin und Methyldiethylamin bewährt.

Vorteilhaft ist, wenn die polymeren Thermoplaste Weichmacher in Mengen von mindestens > 0 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von ≥ 20 Gew.-% und insbesondere von ≥ 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Blasformmasse, enthalten.

Die flexible, vorzugsweise elastische, wasserlösliche Portion kann Flanschteile aufweisen und gegebenenfalls durch Formschluß und/oder Materialschluß, vorzugsweise durch Verschweißung mit wenigstens einer weiteren Hohlform verbunden und/oder verschlossen werden.

Die erfindungsgemäße Portion ist besonders bevorzugt durchsichtig und/oder durchscheinend.

Die erfindungsgemäße Portion weist vorzugsweise keine Naht, insbesondere keine Sigelnaht, keine Quetschnaht und/oder keine Nut, insbesondere Flanschnut auf.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist es auch möglich, dass die Wände der flexiblen, vorzugsweise elastischen, Hohlkörper, die die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Pflegemittel-Portionen enthalten, aus verschiedenen Materialien bestehen, also einen heterogenen Aufbau haben. Beispielsweise könnten in einem die Wand der Hohlkörper bildenden Polymermaterial Inseln aus einem in dem Polymer nicht löslichen Fremdmaterial dispergiert sein, beispielsweise aus einem anderen Polymer (mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit) oder gar aus einer völlig anderen Substanz (beispielsweise einer anorganischen oder organischen Substanz). Beispiele hierfür sind wasserlösliche Salze wie beispielsweise Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, usw.; organische Säuren wie beispielsweise Citronensäure, Weinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure usw.; Zucker wie Maltosen, Dextrosen, Sorbit usw.; Zeolithe; Silicate; vernetzte, beispielsweise schwach vernetzte Polymere wie beispielsweise Polyacrylate, Celluloseester, Celluloseether wie Carboxymethylcellulose. Ein derartiger Aufbau kann in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mit dem Vorteil verbunden sein, dass sich die andere Substanz schneller in Wasser löst als das Polymer, was ein Eindringen von Wasser in den Hohlkörper ermöglicht und dadurch zur beschleunigten Freisetzung der 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 weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform ist es erfindungsgemäß von Vorteil, wenn der/die flexibel(en), vorzugsweise elastisch(en), Hohlkörper ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.

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

- Mischungen aus 50 bis 100 % Polyvinylalkohol oder Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) mit Molekulargewichten im Bereich von 10.000 bis 200.000 g/mol und Acetatgehalten von 0 bis 30 Mol-%; diese können Verarbeitungszusätze wie Weichmacher (Glycerin, Sorbit, Wasser, PEG usw.), Gleitmittel (Stearinsäure und andere Mono-, Di- und Tricarbonsäuren), sogenannte „Slipmittel“ (z. B. „Aerosil“), organische und anorganische Pigmente, Salze, Blasformmittel (Citronensäure-Natriumbicarbonat-Mischungen) enthalten;
- Acrylsäure-haltige Polymere, wie z. B. Copolymere, Terpolymere oder Tetrapolymere, die mindestens 20% Acrylsäure enthalten und ein Molekulargewicht von 5.000 bis 500.000 g/mol besitzen; als Comonomere sind besonders bevorzugt Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methylacrylat, Hydroxy-ethylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, und Salze der Acrylsäure wie Natriumacrylat, Methacrylsäure und deren Salze und deren Ester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid (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.

Patentansprüche

1. Wasserarmes bleichmittelhaltiges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, welches eine teilchenförmige Peroxocarbonsäure enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es ohne Wasserzutritt eine lamellar-flüssigkristalline Phase ausbildet.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Ethersulfat, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, und bis zu 50 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol neben bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxocarbonsäure in feinteiliger Form, insbesondere mit mittleren Durchmessern unter 100 µm, vorliegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxocarbonsäure eine Wasserlöslichkeit im Bereich zwischen 50 und 800 ppm besitzt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxocarbonsäure 6-Phthalimidoperoxohexansäure ist.
6. Wasserlösliche Portion, enthaltend ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, hergestellt nach einem Verfahren umfassend die Schritte
 - a) Bereitstellen mindestens einer Kavität
 - b) Einführen eines wasserlöslichen polymeren Thermoplasts in die Kavität
 - c) Einfüllen des flüssigen Mittels in die mit Thermoplast gefüllte Kavität(en) und
 - d) Verschließen der durch die Schritte a) bis c) hergestellten Portion.
7. Portion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wasserlösliche Umhüllung aus einem Material aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol (PVA), acetalisierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Cellulose, Stärke und Derivate der vorgenannten Stoffe enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/39 C11D17/00 C11D17/04 C11D1/29 C11D3/18
C11D3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 712 239 A (KNOWLTON ET AL) 27 January 1998 (1998-01-27)	1,5
Y	column 2, lines 23-54 column 3, lines 17-52 column 7, lines 42-46 claims 1-3; examples	1,5-7
X	WO 95/06104 A (UNILEVER) 2 March 1995 (1995-03-02)	1-5
Y	page 3, lines 6-21 page 7, lines 11-16 page 10, lines 11-25 page 12, lines 9-13 claims 1-4,10; examples	1-7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 July 2005

Date of mailing of the international search report
28/07/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Bertran Nadal, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003705

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/13776 A (UNILEVER) 23 June 1994 (1994-06-23)	1,5
Y	page 6, lines 3-7 claims; examples 18-22 -----	1,5-7
X	EP 0 386 566 A (HENKEL KGAA) 12 September 1990 (1990-09-12)	1,5
Y	claims 1,2; examples -----	1,5-7
Y	US 6 228 825 B1 (GORLIN PHILIP ET AL) 8 May 2001 (2001-05-08) column 1, lines 25-35 column 5, lines 38-49 -----	1-7
A	WO 97/35537 A (BIOPROGRESS TECHNOLOGY LIMITED) 2 October 1997 (1997-10-02) cited in the application page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 2 -----	1-7
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER) 17 May 1995 (1995-05-17) cited in the application page 3, lines 9-36 claims 1-3; examples 12-14 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003705

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5712239	A	27-01-1998	CA 2202125 A1	08-10-1997
WO 9506104	A	02-03-1995	US 5503765 A AU 7536794 A BR 9407371 A CA 2167187 A1 WO 9506104 A1 JP 9501966 T ZA 9406439 A	02-04-1996 21-03-1995 16-07-1996 02-03-1995 02-03-1995 25-02-1997 26-02-1996
WO 9413776	A	23-06-1994	AU 5650694 A WO 9413776 A1 TR 27486 A	04-07-1994 23-06-1994 07-06-1995
EP 0386566	A	12-09-1990	DE 3907131 A1 WO 9010688 A1 EP 0386566 A1 EP 0462186 A1 JP 4503920 T PT 93340 A	13-09-1990 20-09-1990 12-09-1990 27-12-1991 16-07-1992 07-11-1990
US 6228825	B1	08-05-2001	US 6303553 B1	16-10-2001
WO 9735537	A	02-10-1997	AU 751292 B2 AU 1828101 A AU 726280 B2 AU 2168597 A AU 2760802 A BR 9708352 A CA 2250397 A1 CZ 9803079 A3 DE 69710710 D1 DE 69710710 T2 EP 0889710 A1 ES 2173434 T3 WO 9735537 A1 JP 2000515397 T NO 984472 A NZ 331840 A TR 9801923 T2 US 2002026771 A1 ZA 9702638 A	08-08-2002 12-04-2001 02-11-2000 17-10-1997 16-05-2002 04-01-2000 02-10-1997 17-02-1999 04-04-2002 08-08-2002 13-01-1999 16-10-2002 02-10-1997 21-11-2000 28-09-1998 27-03-2000 21-08-2000 07-03-2002 02-10-1997
EP 0653485	A	17-05-1995	US 5434069 A US 5441660 A BR 9404433 A DE 69424506 D1 DE 69424506 T2 EP 0653485 A1 ES 2147217 T3 ZA 9408975 A	18-07-1995 15-08-1995 20-06-1995 21-06-2000 14-09-2000 17-05-1995 01-09-2000 13-05-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D3/39 C11D17/00 C11D17/04 C11D1/29 C11D3/18 C11D3/20		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 712 239 A (KNOWLTON ET AL) 27. Januar 1998 (1998-01-27)	1,5
Y	Spalte 2, Zeilen 23-54 Spalte 3, Zeilen 17-52 Spalte 7, Zeilen 42-46 Ansprüche 1-3; Beispiele	1,5-7
X	WO 95/06104 A (UNILEVER) 2. März 1995 (1995-03-02)	1-5
Y	Seite 3, Zeilen 6-21 Seite 7, Zeilen 11-16 Seite 10, Zeilen 11-25 Seite 12, Zeilen 9-13 Ansprüche 1-4,10; Beispiele	1-7
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. Juli 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/07/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bertran Nadal, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2 005/003705

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/13776 A (UNILEVER) 23. Juni 1994 (1994-06-23)	1,5
Y	Seite 6, Zeilen 3-7 Ansprüche; Beispiele 18-22	1,5-7
X	EP 0 386 566 A (HENKEL KGAA) 12. September 1990 (1990-09-12)	1,5
Y	Ansprüche 1,2; Beispiele	1,5-7
Y	US 6 228 825 B1 (GORLIN PHILIP ET AL) 8. Mai 2001 (2001-05-08) Spalte 1, Zeilen 25-35 Spalte 5, Zeilen 38-49	1-7
A	WO 97/35537 A (BIOPROGRESS TECHNOLOGY LIMITED) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Absatz 4 - Seite 6, Absatz 2	1-7
A	EP 0 653 485 A (UNILEVER) 17. Mai 1995 (1995-05-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeilen 9-36 Ansprüche 1-3; Beispiele 12-14	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5712239	A	27-01-1998	CA 2202125 A1	08-10-1997
WO 9506104	A	02-03-1995	US 5503765 A	02-04-1996
			AU 7536794 A	21-03-1995
			BR 9407371 A	16-07-1996
			CA 2167187 A1	02-03-1995
			WO 9506104 A1	02-03-1995
			JP 9501966 T	25-02-1997
			ZA 9406439 A	26-02-1996
WO 9413776	A	23-06-1994	AU 5650694 A	04-07-1994
			WO 9413776 A1	23-06-1994
			TR 27486 A	07-06-1995
EP 0386566	A	12-09-1990	DE 3907131 A1	13-09-1990
			WO 9010688 A1	20-09-1990
			EP 0386566 A1	12-09-1990
			EP 0462186 A1	27-12-1991
			JP 4503920 T	16-07-1992
			PT 93340 A	07-11-1990
US 6228825	B1	08-05-2001	US 6303553 B1	16-10-2001
WO 9735537	A	02-10-1997	AU 751292 B2	08-08-2002
			AU 1828101 A	12-04-2001
			AU 726280 B2	02-11-2000
			AU 2168597 A	17-10-1997
			AU 2760802 A	16-05-2002
			BR 9708352 A	04-01-2000
			CA 2250397 A1	02-10-1997
			CZ 9803079 A3	17-02-1999
			DE 69710710 D1	04-04-2002
			DE 69710710 T2	08-08-2002
			EP 0889710 A1	13-01-1999
			ES 2173434 T3	16-10-2002
			WO 9735537 A1	02-10-1997
			JP 2000515397 T	21-11-2000
			NO 984472 A	28-09-1998
			NZ 331840 A	27-03-2000
			TR 9801923 T2	21-08-2000
			US 2002026771 A1	07-03-2002
			ZA 9702638 A	02-10-1997
EP 0653485	A	17-05-1995	US 5434069 A	18-07-1995
			US 5441660 A	15-08-1995
			BR 9404433 A	20-06-1995
			DE 69424506 D1	21-06-2000
			DE 69424506 T2	14-09-2000
			EP 0653485 A1	17-05-1995
			ES 2147217 T3	01-09-2000
			ZA 9408975 A	13-05-1996