

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 305 396 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.11.2005 Patentblatt 2005/44**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/04**, B65D 65/46,  
**C11D 17/00**

(21) Anmeldenummer: **01967120.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2001/007633**

(22) Anmeldetag: **04.07.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/006431 (24.01.2002 Gazette 2002/04)**

(54) **KOMPARTIMENT-HOHLKÖRPER ENTHALTEND WASCH-, REINIGUNGS- ODER  
SPÜLMITTELPORION**

HOLLOW BODIES WITH A COMPARTMENT, CONTAINING A PORTION OF A WASHING,  
CLEANING OR RINSING AGENT

CORPS CREUX COMPARTIMENTES CONTENANT UNE DOSE D'UN PRODUIT DE LAVAGE, DE  
NETTOYAGE OU DE RINCAGE

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

(30) Priorität: **14.07.2000 DE 10033827**  
**29.09.2000 DE 10048448**  
**25.11.2000 DE 10058647**  
**20.02.2001 DE 10107878**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.05.2003 Patentblatt 2003/18**

(60) Teilanmeldung:  
**05014861.8 / 1 586 631**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **WEBER, Henriette**  
**40591 Düsseldorf (DE)**  
• **HOFFMANN, Sandra**  
**40210 Düsseldorf (DE)**  
• **MEIER, Frank**  
**40589 Düsseldorf (DE)**  
• **BAYERSDÖRFER, Rolf**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

- **BLOCK, Christian**  
**50733 Köln (DE)**
- **RÄHSE, Wilfried**  
**40589 Düsseldorf (DE)**
- **SEMRAU, Markus**  
**24644 Timmaspe (DE)**
- **JUNG, Dieter**  
**40723 Hilden (DE)**
- **FAESER, Karl-Martin**  
**47249 Duisburg (DE)**
- **BIRNBRICH, Paul**  
**42719 Solingen (DE)**
- **NICKEL, Dieter**  
**40699 Düsseldorf-Erkrath (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 003 769 EP-A- 0 593 952**  
**EP-A- 0 941 939 EP-A- 1 072 675**  
**WO-A-01/00781 WO-A-01/36290**  
**WO-A-01/85895 WO-A-93/08095**  
**WO-A-97/35955 DE-A- 2 065 153**  
**DE-A- 4 301 358**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no.**  
**08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) & JP 10 057431 A**  
**(KURARAY CO LTD), 3. März 1998 (1998-03-03)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 1 305 396 B1**

## Beschreibung

**[0001]** 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.

**[0002]** 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, Blöcke, Briketts, Ringe und dergleichen sowie von in Beuteln verpackten Portionen fester und/oder flüssiger Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel.

**[0003]** 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  $> 800 \mu\text{m}$  aufweisen. Derartige Beutel oder "pouches" sind zwar sehr verbraucherfreundlich und erleichtern 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.

**[0004]** 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.

**[0005]** 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 Natriummetasilicat 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.

**[0006]** Die Druckschriften DE-A 198 34 181, DE-A 198 34 180 und DE-A 198 34 172 beschreiben Waschmittel-, Geschirrspülmittel- bzw. Reinigungs-/Entkalkungsmittel-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.

**[0007]** Die nachveröffentlichte internationale Anmeldung **WO 01/85895** (Unilever) offenbart formstabile Dosiereinheiten für Wasch- oder Reinigungsmittel. Diese Dosiereinheiten weisen keine Wände auf, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennen.

**[0008]** Die gleichfalls nachveröffentlichte internationale Anmeldung **WO 01/36290** (Reckitt Benckiser) beschreibt formstabile, spritzgegossene wasserlösliche Behälter, die Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten können. Als Bestandteil dieser Wasch- oder Reinigungsmittel werden u.a. Enzyme offenbart.

**[0009]** In der nachveröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP 1 072 675 (Robert Mc Bride) werden Verpackungen für Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von Flaschen auf Basis wasserlöslicher Polymere beschrieben.

Verpackungen, die Wände zu Unterteilung des Hohlkörpers und zur Trennung der Inhaltsstoffe aufweisen, werden nicht beschrieben.

**[0010]** 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 Stoff aus 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.

**[0011]** Überraschend wurde nun gefunden, daß man Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen in formstabile Hohlkörper mit 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.

**[0012]** Die Erfindung betrifft eine in einem oder mehreren formstabilen, das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, umfassend

(a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung aus der Gruppe nichtionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge;

(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) eine oder mehrere Wand/Wände, die gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen.

**[0013]** 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 einem der Ansprüche 1 bis 20, umfassend die Schritte, daß man auf an sich bekanntem Weg einen oder mehrere formstabile(n), das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden, Hohlkörper herstellt, wobei unter Verpressen ablaufende Verfahren zur Herstellung des/der Hohlkörper(s) ausgenommen sind, diese(n) Hohlkörper mit einer oder mehreren Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder räumlich voneinander trennt/trennen, versieht und die Kompartimente mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung aus der Gruppe nichtionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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.

**[0016]** 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.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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.

**[0020]** 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), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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 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 resultiert. In der Erfindung weisen 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.

**[0025]** 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 aufgetragenen) Coatings: Die erfindungsgemäßen Hohlkörper stellen eine eigenständige, selbsttragende Umhüllung dar, die 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.

**[0026]** 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  $350 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$  möglich sein, weiter bevorzugt nur in einer Menge im Bereich von maximal  $100 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ , noch mehr bevorzugt in einer Menge von maximal  $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ .

weiter bevorzugt nur in einer Menge im Bereich von maximal  $100 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ , noch mehr bevorzugt in einer Menge von maximal  $50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ .

**[0027]** 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 Polyvinylalkoholen (PVAL) mit unterschiedlichem Rest-Acetatgehalt. Dies führt zur Bildung perforierter Wände, die ein Eindringen von Wasser in den Hohlkörper und/oder ein Austreten der gelösten oder auch der ungelösten Inhaltsstoffe aus dem Hohlkörper erlauben.

**[0028]** 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 Patentanmeldung WO-A-0100781 veröffentlicht aus 4.1.05 der Anmelderin mit dem Titel "Wirkstoff-Portionspackung" zu entnehmen.

**[0029]** 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; organische Säuren wie beispielsweise Citronensäure, Weinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure; 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.

**[0030]** Der erfindungsgemäße formstabile Hohlkörper enthält 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** In einer Ausführungsform einer in einem formstabilen Hohlkörper mit 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 der 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.

**[0033]** Eine weitere Ausführungsform betrifft 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** 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).

**[0036]** 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.

**[0037]** Mit besonderem Vorteil kann/können ein oder mehrere Material(ien) aus der folgenden beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Aufzählung genannt werden:

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

**[0038]** 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.

**[0039]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 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 aufgefropften Co-Monomeren o. ä. sein.

**[0040]** 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.

**[0041]** Weiter bevorzugt ist eine Ausführungsform der 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 Wäskemengen 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 erlaubt auch das leichte Lösen des Verbunds. In besonders bevorzugten Ausführungsformen sind derartige Verbund-Hohlkörper in wäßriger Umgebung wieder voneinander lösbar, beispielsweise durch Verwendung eines wasserlöslichen Klebers; dadurch könnte sichergestellt werden, daß ein im automatischen Wasch-, Reinigungs- oder Spülvorgang verwendeter Verbund vollständig aufgelöst und mit der Wasch-, Reinigungs- oder Spülflotte aus der Maschine abgezogen wird.

**[0042]** 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 Herstellungsverfahren besonders wirtschaftlich.

**[0043]** 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.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform 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 spolaktiver 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.

**[0045]** In anderen 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).

**[0046]** 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.

**[0047]** 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 Kompartiment-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.

**[0048]** Mögliche "Schalter" der Freisetzung der Komponenten durch die Kompartimentierungseinrichtungen sind in besonders bevorzugten Ausführungsformen physikochemische Parameter, die die Desintegration der Kompartimentierungs-Einrichtungen und/oder der Wände der 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 bevor-

zugte 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.

[0049] Die vorgenannten Parameter stellen nur Beispiele dar, die die Erfindung nicht beschränken sollen.

[0050] 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.

[0051] 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/enhalten. Mit besonderem Vorteil kann dies dadurch erreicht werden, daß eine oder 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.

[0052] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform 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.

[0053] Die erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel oder Spülmittel-Portionen enthalten einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Schaumhhibitoren, 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.

[0054] Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe nichtionischen, Tenside enthalten.

[0055] 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<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxy-

lierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte 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.

**[0056]** 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.

**[0057]** 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.

**[0058]** Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

**[0059]** 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.-%.

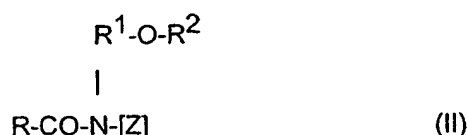
**[0060]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0061]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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

**[0062]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



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

**[0063]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glu-

cose, 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.

**[0064]** 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.

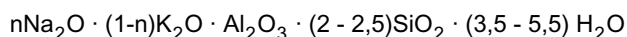
**[0065]** In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in 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.

**[0066]** Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen können üblicherweise in Waschmitteln, Reinigungsmitteln oder Spülmitteln eingesetzte Gerüststoffe enthalten sein, also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder.

**[0067]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

**[0068]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen 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.

**[0069]** 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 VEOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



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

**[0070]** 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.

**[0071]** 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 Gelpermeations-

chromatographie (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 im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

**[0072]** 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.

**[0073]** 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.

**[0074]** 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.-%.

**[0075]** 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.

**[0076]** Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

**[0077]** 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.

**[0078]** 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.

**[0079]** 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.

**[0080]** 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<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0081]** 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.-%.

**[0082]** 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.

**[0083]** 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 neu-

tralreagierenden 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.

**[0084]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

**[0085]** 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 Fleckenmittel, antibakterielle Substanzen und Korrosionsinhibitoren enthalten.

**[0086]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittel-Zubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\varepsilon$ -Phthalimidoperoxy-capronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxyacpronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidoper-succinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

**[0087]** 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.

**[0088]** 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 Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0089]** 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.

**[0090]** 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 WO-A-0 100 781 mit dem Titel "Wirkstoff-Portionspackung" beschrieben - in die wasserlöslichen, die waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen umfassenden Materialien der formstabilen Hohlkörper, also bei-

spielsweise in das/die wasserlöslichen Wandungsmaterial(ien) eingearbeitet werden.

**[0091]** 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-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino-)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstryl-)4'-(2-sulfostryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

**[0092]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb<sup>R</sup> im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Specialty Chemicals.

**[0093]** 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.

**[0094]** 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.

**[0095]** 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.

**[0096]** 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.

**[0097]** 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 angesprochenen 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.

**[0098]** 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.

**[0099]** 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(en) 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.

**[0100]** 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.

**[0101]** Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol.

**[0102]** Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroöl, Orangeschalenöl und Sandelholzöl.

**[0103]** Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion.

**[0104]** 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 Duftheisetzung 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.

**[0105]** 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.

**[0106]** Die Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen 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 zweier Einheiten (Hohlkörper) unter besonderen Bedingungen (stark verschmutzte, z. B. stark fettverschmutzte Wäsche; stark angesammelte Geschirr) möglich.

**[0107]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform 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, rein-

gungsaktiven 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.

**[0108]** Die hier offenbarten Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portionen bestehen aus einer äußeren Hohlform, die eine oder mehrere Füllungen enthält. Dabei ist die Hohlform durch Scheidewände in mehrere Kompartimente unterteilt, 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.

**[0109]** 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.

**[0110]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion in Form gemäß Anspruch 6.

**[0111]** 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.

**[0112]** 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.

**[0113]** 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.

**[0114]** 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.

**[0115]** 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.

**[0116]** 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.

**[0117]** 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.

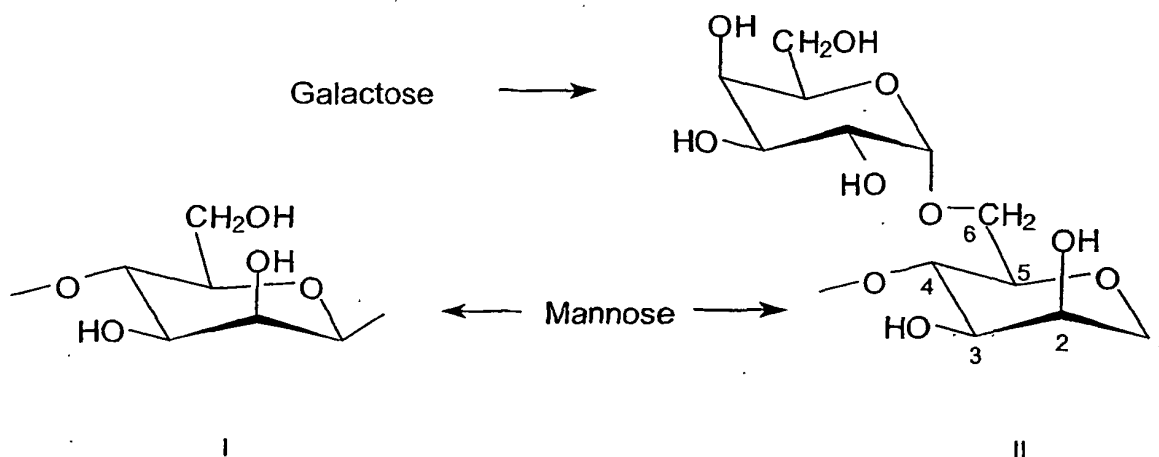
**[0118]** Die verschließende Folie kann selbstverständlich auch ein Laminat aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Folien sein, über unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Folienschichten kann die Öffnung der Schale zu bestimmten Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang freigegeben werden.

**[0119]** 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.

**[0120]** 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.

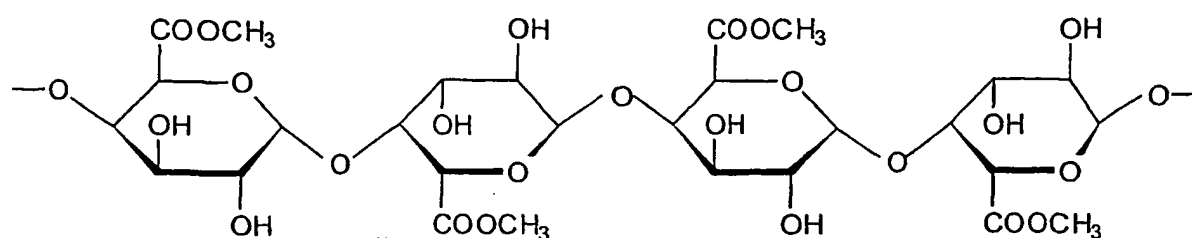
**[0121]** Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carrageen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit 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- $\alpha$ -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- $\alpha$ -L-galaktose). Die nicht gelierende I-Fraktion ist aus 1,3-glycosidisch 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- $\alpha$ -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:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . Auch die Art vorhandener Kationen (K,  $\text{NH}_4$ , 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.

**[0122]** Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Folienmaterial einsetzbare Guar, auch GuarMehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der Guarbohne (*Cyamopsis tetragonolobus*) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guar (Guar-Gummi, *Cyamopsis*-Gummi); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guar 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  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 4)-Verknüpfung aufgebaut ist.



**[0123]** Das Verhältnis von I:II beträgt ca. 2:1; die II-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Triplets 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 Zuckereinheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guarana unlöslich.

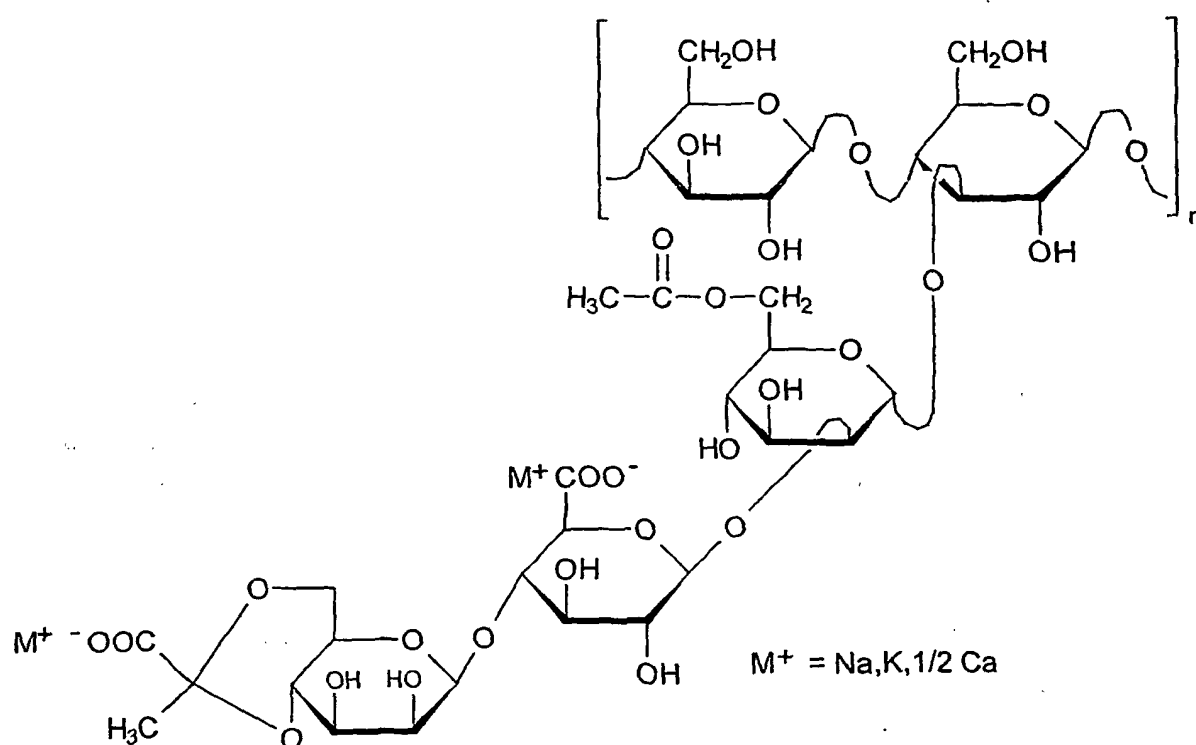
**[0124]** Die ebenfalls als Folienmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- $\alpha$ -glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20-80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (>50%) und niedrigveresterten Pektinen (<50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Faltblattstruktur 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.



**[0125]** 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.

**[0126]** Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschnitzeln hergestellt.

**[0127]** 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  $\beta$ -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

**[0128]** 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  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als 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.

**[0129]** Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Folienmaterialien eingesetzt werden.

**[0130]** 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.

**[0131]** 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.

**[0132]** Auch Stärke kann als Folienmaterial für die erfindungsgemäßen Portionen eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -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 variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet.

**[0133]** Weitere als Folienmaterialien einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Solche Polymere auf synthetischer Basis können für die gewünschte Folien-durchlässigkeit 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/Alkylmethacrylat/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) Pfpfopolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylen-

glycolen

d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von

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

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<sub>8-18</sub>-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, Vinylestern 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  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

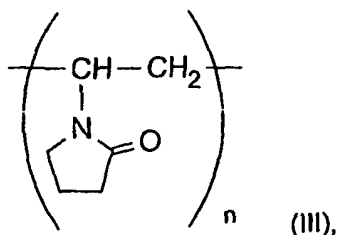
- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten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

**[0134]** Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

**[0135]** 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.

**[0136]** Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

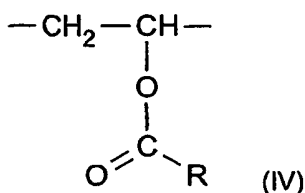
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (III)



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. Polyvinylpynolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinytester-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.

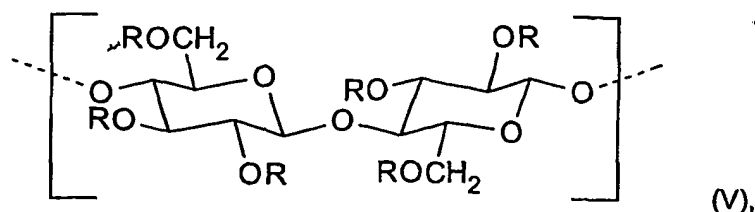
Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (IV)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH<sub>3</sub>) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

**[0137]** 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,



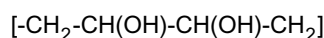
in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (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.

**[0138]** Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



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

**[0139]** Somit fallen unter den Begriff "Polyvinylalkohol" im Rahmen der vorliegenden Erfindung Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinyl-ester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren.

**[0140]** 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.

**[0141]** 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.

**[0142]** 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

**[0143]** 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 g/mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g/mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g/mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0144]** 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.

**[0145]** 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.

**[0146]** 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<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO- oder -SO<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copo-

lymer 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.

**[0147]** Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

**[0148]** 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:



- 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 Polyalkylenglycolen

**[0149]** 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.

**[0150]** 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-Methyl-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.

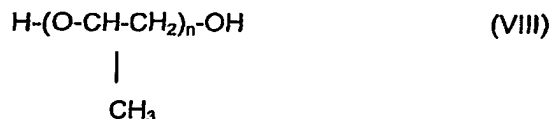
**[0151]** Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel VII



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, 5<sup>th</sup> 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 Handelsnamen 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 Handelsnamen mit höheren Zahlen.

**[0152]** Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel 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.

**[0153]** Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte 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

**[0154]** Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

**[0155]** 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.

**[0156]** Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

**[0157]** Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

**[0158]** Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

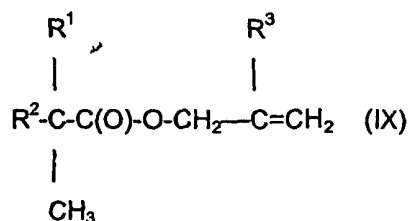
- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das 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<sub>8-18</sub>-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 Methallylestern der Formel IX:



worin R<sup>3</sup> für -H oder -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> für -CH<sub>3</sub> oder -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und R<sup>1</sup> für -CH<sub>3</sub> oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C<sub>1-6</sub>-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymere 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 Methallylrest der Formel IX.

- Tetra- und Pentapolymere aus

i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure

ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat

iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern

iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern

- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

**[0159]** Als Folienmaterialien bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

**[0160]** 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.

**[0161]** 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.

**[0162]** 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.

**[0163]** 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.

**[0164]** 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.

**[0165]** Weitere bevorzugte copolymere Folienmaterialien sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und

Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0166]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Folienmaterialien polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

**[0167]** 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.

**[0168]** 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.

**[0169]** Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quatemisierte 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 quatemisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quatemären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-aminomodifiziertes 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; di-quatemäre Polydimethylsiloxane, Quatemium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertiebbenen 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 Unylpyrrolidons mit quatemierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quatemierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quatemierter 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, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

**[0170]** Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quatemisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

**[0171]** 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

**[0172]** 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.

**[0173]** 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, ge-  
 5 prillter, geschuppter oder tablettierter Form, enthalten.

**[0174]** 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.

**[0175]** 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)).

**[0176]** 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.

**[0177]** 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.

**[0178]** 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.

**[0179]** In anderen Worten werden die separat hergestellten Teil-Hohlkörper so aneinandergesetzt, 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.

**[0180]** Die entsprechenden Materialien, ihre chemischen und physikalischen Parameter sowie Angaben zu ihrer Verarbeitung sind weiter oben beschrieben.

**[0181]** 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.

**[0182]** 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-Hohlkörper 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.

**[0183]** 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.

**[0184]** 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 (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (flüssige Zubereitung)        |
| Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)        |
| Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)      |
| Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Enzyme (pulverförmige Zubereitung)               |
| Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung) |
| Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)   |
| Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)   |
| Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)      |
| Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Enzyme (pulverförmige Zubereitung)               |
| Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung) |
| Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)   |

# EP 1 305 396 B1

(fortgesetzt)

|    | Von (A) umfaßter Teil-Hohlkörper         | Von (B) umfaßter Teil-Hohlkörper                 |
|----|------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 5  | 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) |
| 10 | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)   |
|    | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)   |
|    | Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Bleichaktivator (granulare Zubereitung)          |
| 15 | 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)       |
| 20 | Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Bleichaktivator (granulare Zubereitung)          |
|    | Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Enzyme (granulare Zubereitung)                   |
|    | Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)     |
| 25 | 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)                   |
| 30 | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)     |
|    | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (granulare Zubereitung)       |
|    | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)       |
| 35 | 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)     |
| 40 | Bleichmittel (pulverförmige Zubereitung) | Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)     |
|    | Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)        |
|    | Bleichmittel (granulare Zubereitung)     | Enzyme (extrudierte Zubereitung)                 |
| 45 | 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)        |
| 50 | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Enzyme (extrudierte Zubereitung)                 |
|    | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung)   |
|    | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)     |
| 55 | Bleichmittel (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)     |
|    | Tenside (flüssige Zubereitung)           | Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)           |
|    | Tenside (flüssige Zubereitung) -         | Enzyme (flüssige Zubereitung)                    |

# EP 1 305 396 B1

(fortgesetzt)

|    | Von (A) umfaßter Teil-Hohlkörper    | Von (B) umfaßter Teil-Hohlkörper                 |
|----|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 5  | 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)           |
| 10 | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Enzyme (flüssige Zubereitung) .                  |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)      |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | optische Aufheller (flüssige Zubereitung)        |
| 15 | 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)      |
| 20 | Tenside (granulare Zubereitung)     | optische Aufheller (flüssige Zubereitung)        |
|    | Tenside (granulare Zubereitung)     | Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)        |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Bleichaktivator (flüssige Zubereitung)           |
| 25 | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Enzyme (flüssige Zubereitung)                    |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Farb- und Duftstoffe (flüssige Zubereitung)      |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (flüssige Zubereitung)        |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (flüssige Zubereitung)        |
| 30 | Tenside (flüssige Zubereitung)      | Bleichaktivator (granulare Zubereitung)          |
|    | Tenside (flüssige Zubereitung)      | Enzyme (granulare Zubereitung)                   |
|    | Tenside (flüssige Zubereitung)      | Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)     |
| 35 | 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)               |
| 40 | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung) |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)   |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)   |
| 45 | 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)   |
| 50 | Tenside (granulare Zubereitung)     | Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)   |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Bleichaktivator (pulverförmige Zubereitung)      |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Enzyme (pulverförmige Zubereitung)               |
| 55 | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Farb- und Duftstoffe (pulverförmige Zubereitung) |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (pulverförmige Zubereitung)   |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (pulverförmige Zubereitung)   |

(fortgesetzt)

|    | Von (A) umfaßter Teil-Hohlkörper    | Von (B) umfaßter Teil-Hohlkörper               |
|----|-------------------------------------|------------------------------------------------|
| 5  | 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)     |
| 10 | Tenside (flüssige Zubereitung)      | Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)     |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Bleichaktivator (granulare Zubereitung)        |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Enzyme (granulare Zubereitung)                 |
| 15 | 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)        |
| 20 | Tenside (granulare Zubereitung)     | Enzyme (granulare Zubereitung)                 |
|    | Tenside (granulare Zubereitung)     | Farb- und Duftstoffe (granulare Zubereitung)   |
|    | Tenside (granulare Zubereitung)     | optische Aufheller (granulare Zubereitung)     |
| 25 | 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)   |
| 30 | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | optische Aufheller (granulare Zubereitung)     |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Silberschutzmittel (granulare Zubereitung)     |
|    | Tenside (flüssige Zubereitung)      | Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)      |
| 35 | 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)   |
| 40 | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)      |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Enzyme (extrudierte Zubereitung)               |
|    | Tenside (pulverförmige Zubereitung) | Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung) |
| 45 | 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)               |
| 50 | Tenside (granulare Zubereitung)     | Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung) |
|    | Tenside (granulare Zubereitung)     | optische Aufheller (extrudierte Zubereitung)   |
|    | Tenside (granulare Zubereitung)     | Silberschutzmittel (extrudierte Zubereitung)   |
| 55 | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Bleichaktivator (extrudierte Zubereitung)      |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Enzyme (extrudierte Zubereitung)               |
|    | Tenside (extrudierte Zubereitung)   | Farb- und Duftstoffe (extrudierte Zubereitung) |

(fortgesetzt)

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

**[0185]** 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.

**[0186]** 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 Matepalstärke 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.

**[0187]** 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.

**[0188]** 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).

**[0189]** 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.

**[0190]** 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.

**[0191]** 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 Verfärbungs-, Vergrauungs- oder Härteinhibitorzusammensetzung und/oder eine Weichmacherzusammensetzung, enthält.

**[0192]** 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 geschlossene Umfassung (A) eine gerüststoffreiche Reinigungsmittelzusammensetzung enthält, während die geschlossene Umfassung (B) vorzugsweise eine Zusammensetzung mit weiterem Nutzen, insbesondere eine Klarspülerzusammensetzung und/oder eine Duftstoffzubereitung und/oder eine Komplexbildnerzusammensetzung und/oder eine Polymerzusammensetzung, enthält.

**[0193]** 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, das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden, gegebenenfalls eine oder mehrere Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, umfassenden Hohlkörpern;

(ii) Befüllung der Hohlkörper bzw. Kompartimente mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen aus der Gruppe nicht-ionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge;

(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.

**[0194]** 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.

**[0195]** 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.

**[0196]** 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.

**[0197]** 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.

**[0198]** 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 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.

**[0199]** 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.

**[0200]** 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 haftvermitteind wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

**[0201]** Erfindungsgemäße Verfahren, in denen in Schritt iv) als Haftvermittler Schmelzen einer oder mehrerer Substanzen mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C eingesetzt werden, sind demnach bevorzugt.

**[0202]** An die Haftvermittler, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelzbeziehungsweise 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

**[0203]** 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.

**[0204]** 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.

**[0205]** 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.

**[0206]** Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder kanstlich 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.

**[0207]** Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

**[0208]** Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Camaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimöhlwachs, 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.

**[0209]** Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassaolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

**[0210]** 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 Glycerinmonostearatpalmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Haftvermittler einsetzbar.

**[0211]** 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 Wachsestem 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 Fettsäurealkanamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

**[0212]** 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.

**[0213]** Die in Verfahrensschritt iv) aufzubringenden Haftvermittler können Reinsubstanzen oder Substanzgemische sein. Im letzteren Fall kann die Schmelze variierende Mengen an Haftvermittler und Hilfsstoffen enthalten.

**[0214]** 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.

**[0215]** 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.

**[0216]** Die Lösebeschleunigung kann auch durch bestimmte geometrische Faktoren erreicht bzw. unterstützt werden. Detaillierte Ausführungen hierzu sind weiter unten zu finden.

**[0217]** 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.

**[0218]** 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.

**[0219]** Als Haftvermittler in Schritt iv) ersetzbar sind auch Lösungen bzw. Suspensionen von wasserlöslichen bzw. -dispergierbaren Polymeren, vorzugsweise Polycarboxylaten. Die genannten Stoffe wurden aufgrund ihrer Cobuilder-Eigenschaften bereits beschrieben.

**[0220]** 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 Folienmaterialien beschrieben.

**[0221]** 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.

**[0222]** 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.

**[0223]** 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.

**[0224]** 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 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 Tiefziehpressen aufwendig. Des weiteren lassen sich mit der Verfahrensweise des Tiefziehens nur sehr unregelmäßige Wandstärken des formstabilen Hohlkörpers realisieren. Darüber hinaus können mit der Verfahrensweise des Tiefziehens formstabile Hohlkörper mit Kompartimentierungs-Einrichtungen in einem Schritt nicht hergestellt werden.

**[0225]** Entsprechend einer weiteren Verfahrensweise können Rohlinge für formstabile Hohlkörper auch durch Gießen des Polymers in entsprechend vorbereitete Formen hergestellt werden. Die Verfahrensvariante des Gießens erlaubt nicht nur den Einsatz schmelzbarer Polymere als Wandmaterialien, sondern auch anderer schmelzbarer Substanzen.

**[0226]** Die Herstellung der äußeren Hohlformen kann verfahrenswirtschaftlich 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.

**[0227]** 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 oberhalb 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, 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.

**[0228]** 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 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.

**[0229]** 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.

**[0230]** 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.

**[0231]** 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) eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Kompartimentieren des/der formstabilen Hohlkörper(s),

umfasst die Schritte

- (i) Herstellung des/der formstabilen, 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).

**[0232]** Hierzu wird in Schritt (i) ein Hohlkörper spritzgegossen, welcher 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.

**[0233]** 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 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.

**[0234]** In bevorzugten 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.

**[0235]** 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.

**[0236]** 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.

**[0237]** Unabhängig vom eingesetzten Material für den Hohlkörper (siehe unten), aber abhängig von den gewünschten Auflösungseigenschaften 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.

**[0238]** Unter dem Begriff "formstabiler Hohlkörper" wird 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 resultiert. In der Er-

findung 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.

**[0239]** 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 aufgetragenen) Coatings: Die erfindungsgemäßen Hohlkörper stellen eine eigenständige, selbsttragende Umhüllung dar, die 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.

**[0240]** In bevorzugten 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.

**[0241]** Bevorzugte 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.

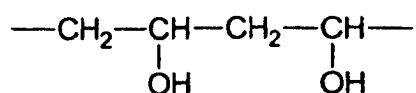
**[0242]** Der Einsatz von Polymeren, welche einen Fließindex (MFI) unterhalb von 120, vorzugsweise unterhalb von 10 und insbesondere unterhalb von 8 aufweisen, ist bevorzugt.

**[0243]** 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.

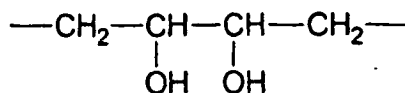
**[0244]** Als Materialien für den in Schritt (i) herzustellenden Hohlkörper bieten sich insbesondere Polymere an, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen die in Schritt (i) hergestellte Umfassung (b) ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

**[0245]** 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.

**[0246]** 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.

**[0247]** 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.

**[0248]** 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.

**[0249]** 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.

**[0250]** 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 g/mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g/mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g/mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0251]** 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.

**[0252]** 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.

**[0253]** 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               |

**[0254]** Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

**[0255]** Zur Erleichterung des Spritzgußvorgangs (also ihrer Herstellung) können die Hohlkörper Plastifizierungsmittel enthalten. Dies kann insbesondere dann von Vorteil sein, wenn als Material für die Hohlkörper Polyvinylalkohol oder partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat gewählt wurden. Der Anteil der Plastifizierungsmittel (bezogen auf das Polymer) beträgt üblicherweise bis zu 15 Gew.-%, wobei Werte zwischen 5 und 10 Gew.-% bevorzugt sind. Als Plastifizierungsmittel-

mittel haben sich insbesondere Glycerin, Triethanolamin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylen- oder Dipropylenglycol, Diethanolamin und Methyl-diethylamin bewährt.

**[0256]** Neben den Plastifizierungsmitteln 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.

**[0257]** Als Fettalkohole 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 Mischungen dieser Alkohole eingesetzt. Erfindungsgemäß sind auch Guerbetalkohole und Oxoalkohole, beispielsweise C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole oder Mischungen aus C<sub>12-18</sub>-Alkoholen mit C<sub>12-14</sub>-Alkoholen problemlos als Fettstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können aber auch Alkoholgemische eingesetzt werden, beispielsweise solche wie die durch Ethylenpolymerisation nach Ziegler hergestellten C<sub>16-18</sub>-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.

**[0258]** Bevorzugte Entformungszusätze sind dabei C<sub>10-30</sub>-Fettalkohole, vorzugsweise C<sub>12-24</sub>-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.

**[0259]** 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 (Önanthensäure), 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 Spezies 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-Octadecatreisäure (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 Kosmosölfettsäure (ca. 6 Gew.-% C<sub>8</sub>, 6 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 Gew.-% C<sub>12</sub>, 18 Gew.-% C<sub>14</sub>, 10 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 8 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>), Palmkernölfettsäure (ca. 4 Gew.-% C<sub>8</sub>, 5 Gew.-% C<sub>10</sub>, 50 Gew.-% C<sub>12</sub>, 15 Gew.-% C<sub>14</sub>, 7 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 15 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 26 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>16</sub><sup>n</sup>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 17 Gew.-% C<sub>18</sub>, 44 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>, 3 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 28 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 63 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 3 Gew.-% C<sub>14</sub>, 5 Gew.-% C<sub>16</sub>, 6 Gew.-% C<sub>16</sub><sup>n</sup>, 1 Gew.-% C<sub>17</sub>, 2 Gew.-% C<sub>18</sub>, 70 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>, 10 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>, 0,5 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C<sub>12</sub>, 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 Gew.-% C<sub>16</sub>, 2 Gew.-% C<sub>17</sub>, 47 Gew.-% C<sub>18</sub>, 1 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>) sowie Sojabohnenölfettsäure (ca. 2 Gew.-% C<sub>14</sub>, 15 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 Gew.-% C<sub>18</sub>, 25 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>n</sup>, 45 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>, 7 Gew.-% C<sub>18</sub><sup>m</sup>).

**[0260]** Als Fettsäureester lassen sich die Ester von Fettsäuren mit Alkanolen, Diolen oder Polyolen einsetzen, wobei

Fettsäwepolyolester 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 Säwegemische. 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.

**[0261]** Bevorzugte Ausführungsformen 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.

**[0262]** 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, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

**[0263]** 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 einer Öffnung verschließenden "Stopfens" oder auf andere gängige Weise erfolgen.

**[0264]** 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.

**[0265]** 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.

**[0266]** 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.

**[0267]** 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 g/mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g/mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g/mol<sup>-1</sup> liegt.

**[0268]** 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.

**[0269]** Hinsichtlich der übrigen Verfahrensparameter (Druck, Temperatur) sowie der bevorzugt herzustellenden Formkörper gilt analog das vorstehend Ausgeführte.

**[0270]** 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 Hohlräumen 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.

**[0271]** In einem abschließenden Schritt wird der in seinem Innern eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) in einem Kompartiment enthaltende oder in mehreren 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.

**[0272]** 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 Waschmaschine, 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.

**[0273]** 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).

**[0274]** Die Wasserlöslichkeit der die Phasen umgebenden Wände/Kompartimentierungseinrichtungen kann so eingestellt werden, daß jeweils 5 bis 10 min nach dem Öffnen eines Kompartiments vergehen, bis der Inhalt des nächsten Kompartiments freigesetzt wird.

**[0275]** 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, Alkaliträger) 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.

**[0276]** 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.

**[0277]** 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.

**[0278]** 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 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 Einzelkomponenten unabhängig voneinander optimieren, ohne daß Einflüsse der Komponenten aufeinander zu befürchten sind.

**[0279]** Auch für den Anwender bieten sich deutliche Vorteile. Die in den Hohlkörpern mit einem oder mehreren Kompartimenten enthaltenen Waschmittel-, Reinigungsmittel- 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.

#### **Spritzguß-Kompartimente:**

**[0280]** 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.

**[0281]** Die Werkzeugtemperatur betrug 40°C, die Entformung erfolgte über ein luftunterstütztes Abstreifersystem. Weitere Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

| Spritzguß [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    |

**[0282]** Die auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellten Formschalen wurden in Wasser eingebracht und die 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  |

**[0283]** 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.

**[0284]** Die Werkzeugtemperatur betrug 40°C, die Entformung erfolgte über ein luftunterstütztes Abstreifersystem. Weitere Betriebsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

| Spritzguß [Verfahrensschritt (i)]    |         |
|--------------------------------------|---------|
| <b>Spritzdruck [bar]</b>             | 1120    |
| <b>Volumenstrom [ml/s]</b>           | 45      |
| <b>Gesamtzyklus [s]</b>              | 13      |
| <b>Temperatur des Materials [°C]</b> | 140-160 |
| <b>Wandstärke [mm]</b>               | 0,55    |

**[0285]** 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 anschließend ebenfalls mit einer PVAI-Folie verschlossen. Die beiden Teil-Hohlkörper in den geschlossenen Umfassungen (A) und (B) wurden dann mittels Klatkleber zusammengeklebt.

## Patentansprüche

**1.** In einem oder mehreren formstabilen, das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden Hohlkörper(n) mit wenigstens einem Kompartiment enthaltene Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion, umfassend

(a) wenigstens eine waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung aus der Gruppe nicht-ionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spüfgang ausreichenden Menge;

(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) eine oder mehrere Wand/Wände, die gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen.

**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/enhalten.

**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(en) 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 bereits vor der Befüllung mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen selbsttragenden Hohlkörpers, umfassend

(a) eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung aus der Gruppe nicht-ionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, 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, 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,

**dadurch gekennzeichnet, dass** die Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittel-Portion durch Aneinanderfügen der Umfassung (A) und der Umfassung (B) gebildet wird.

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 Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, 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** wenigstens 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.

- 5 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).
- 10 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.
- 15 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 Verfärbungs-, Vergrauungs- oder Härteinhibitorzusammensetzung und/oder eine Weichmacherzusammensetzung, enthält.
- 20 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, Cellulosederivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt/umfassen.
- 25 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, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt/umfassen.
- 30 17. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 6, worin der/die formstabile(n) Hohlkörper aus mehreren Materialien, vorzugsweise aus ähnlichen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen.
- 35 18. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, worin zwei oder mehrere formstabile Hohlkörper unterschiedliche Form aufweisen.
19. 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.
- 40 20. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, (eine) eine Aktivitätsminderung wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Komponente inhibierende Einrichtung(en) ist/sind.
- 45 21. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, (eine) die Qualität und/oder Quantität der Freisetzung von Komponenten einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung bestimmende Einrichtung (en) ist/sind.
- 50 22. Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 12, worin die Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, (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
- 55

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.

**23.** Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, (eine) die Aktivität wenigstens einer Komponente einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung steuernde Einrichtung(en) ist/sind.

**24.** Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach Anspruch 14, worin die Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, (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.

**25.** Waschmittel-, Reinigungsmittel- oder Spülmittel-Portion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin eine oder mehrere Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, einen Teil oder die Gesamtmenge wenigstens einer Komponente wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung enthält/enthalten.

**26.** 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.

**27.** 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), das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden, Hohlkörper herstellt, wobei unter Verpressen ablaufende Verfahren zur Herstellung des/der Hohlkörper(s) ausgenommen sind, diese(n) Hohlkörper mit einer oder mehreren Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder räumlich voneinander trennt/trennen, versieht und die Kompartimente mit wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung aus der Gruppe nicht-ionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge 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.

**28.** 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, das heißt bereits vor dem Befüllen mit einer oder mehreren waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Komponente(n) eigenständigen, selbsttragenden, gegebenenfalls eine oder mehrere Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, umfassenden Hohlkörpern;

(ii) Befüllung der Hohlkörper bzw. Kompartimente mit waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitungen aus der Gruppe nicht-ionische Tenside, Zeolithe, Silikate, Carbonate, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Polymere, Cobuilder, Alkalisierungsmittel, Acidifizierungsmittel, Antiredepositionsmittel, Silberschutzmittel, Färbemittel, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Weichspüler, Klarspüler, in einer für einen Wasch-, Reinigungs- und Spülgang ausreichenden Menge;

(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.

29. Verfahren nach Anspruch 28, **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.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 oder 29, **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.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30, **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.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 31, **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.

33. Verfahren nach Anspruch 27, worin die Herstellung des/der formstabilen Hohlkörper(s) erfolgt durch Tiefziehen, Gießen oder Spritzgießen.

34. Verfahren nach Anspruch 27, worin der/die formstabilen, gegebenenfalls eine oder mehrere Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, 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.

35. Verfahren nach Anspruch 34, worin formstabile, n begrenzende Flächen aufweisende, nicht kugelförmige Hohlkörper als Rohlinge mit (n - 1) Flächen und gegebenenfalls einer oder mehreren Wand/Wände, welche gleiche oder verschiedene waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Komponenten oder Zubereitungen räumlich voneinander trennt/trennen, 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.

36. Verfahren nach Anspruch 27, worin eine oder mehrere waschaktive, reinigungsaktive oder spülaktive Zubereitung(en) in einander vollständig umgebende, vorzugsweise konzentrisch oder coaxial zueinander angeordnete Kompartimente gefüllt oder in die Form konzentrisch oder coaxial zueinander angeordneter Kompartimente gebracht wird/werden und diese, gegebenenfalls zusammen mit einer oder mehreren waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung(en), in einen getrennt hergestellten formstabilen Formkörper eingebracht und dieser gegebenenfalls vollständig verschlossen wird.

37. 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 Waschmaschine, 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 Wasch-

flotte gibt und diese mit dem zu waschenden Gut in Kontakt bringt.

**38.** 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.

**39.** 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.

**Claims**

**1.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion accommodated in one or more dimensionally stable hollow containers with at least one compartment, dimensionally stable in the present context being understood to mean independent and self-supporting, even before the containers are filled with one or more washing-active, dishwashing-active or cleaning-active components, **characterized in that** it comprises

- (a) at least one washing-active, dishwashing-active or cleaning-active preparation from the group consisting of nonionic surfactants, zeolites, silicates, carbonates, bleaching agents, bleach activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, polymers, cobuilders, alkalizing agents, acidifying agents, redeposition inhibitors, silver protectors, dyes, optical brighteners, UV filters, fabric softeners, rinse agents in a quantity sufficient for one washing, cleaning or dishwashing program;
- (b) at least one envelope completely or partly surrounding the at least one preparation according to (a) and consisting of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions and imparting dimensional stability to the hollow container(s); and
- (c) one or more walls which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another.

**2.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 1 comprising a dimensionally stable hollow container of an envelope completely or partly surrounding at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation and consisting of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions with at least one compartment, the compartment(s) containing one or more washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s).

**3.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 2 comprising two or more compartments containing washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s) and arranged surrounding one another.

**4.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 1 comprising two or more dimensionally stable hollow containers of an envelope completely or partly surrounding at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation and consisting of one or more uncompressed material(s) intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions with at least one compartment each, the compartment(s) containing one or more washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s).

**5.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 4, **characterized in that** the two or more dimensionally stable hollow containers consist of several uncompressed materials intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions.

**6.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion in the form of an at least partly filled hollow container

which is divided into at least two compartments and which is independent and self-supporting even before filling with one or more washing-active, dishwashing-active or cleaning-active components, **characterized in that** it comprises

- (a) a washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation from the group consisting of nonionic surfactants, zeolites, silicates, carbonates, bleaching agents, bleach activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, enzymes, polymers, cobuilders, alkalizing agents, acidifying agents, redeposition inhibitors, silver protectors, dyes, optical brighteners, UV filters, fabric softeners, rinse agents in a quantity sufficient for one washing, cleaning or dishwashing program, the preparation being surrounded by an envelope (A) which consists completely or partly of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions and imparting dimensional stability to the hollow container(s);
- (b) another washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation surrounded by an envelope (B) which consists completely or partly of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions and imparting dimensional stability to the hollow container(s);
- (c) optionally other washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations optionally surrounded by envelopes which consist completely or partly of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions and imparting dimensional stability to the hollow container(s);
- (d) optionally other washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations in solid, dimensionally stable form,

**characterized in that** the laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion is formed by joining envelope (A) and envelope (B) together.

7. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 6, **characterized in that** 20 to 90%, preferably 30 to 80% and more particularly 40 to 70% of the surface area of envelopes (A) and (B) and optionally other envelopes consists of dimensionally stable, optionally one or more walls which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another, the rest being formed by a water-soluble film.
8. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 6 or 7, **characterized in that** envelopes (A) and (B) and optionally other envelopes are joined together in such a way that at least 80%, preferably at least 90% and more particularly 100% of the surface area of the laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion that is not formed by a part (d) optionally present consists of the uncompressed material imparting dimensional stability to the hollow container(s).
9. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in any of claims 6 to 8, **characterized in that** at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation is present in liquid form in envelope (A) or (B).
10. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in any of claims 6 to 9, **characterized in that** at least one envelope is transparent or translucent, the wall thickness of the... completely or partly of an uncompressed material intended to disintegrate under washing, cleaning or dishwashing conditions and imparting dimensional stability to the hollow container(s) being between 100 and 5,000  $\mu\text{m}$ , preferably between 200 and 3,000  $\mu\text{m}$ , more preferably between 300 and 2,000  $\mu\text{m}$  and most preferably between 500 and 1,500  $\mu\text{m}$ .
11. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in any of claims 6 to 10, **characterized in that** envelopes (A) and (B) are formed by an injection-moulded half-shell closed by a film, the wall thickness of the half-shells of envelopes (A) and (B) being between 100 and 1,000  $\mu\text{m}$ , preferably between 150 and 700  $\mu\text{m}$  and more particularly between 250 and 500  $\mu\text{m}$  and the thickness of the film of envelope (A) being between 10 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably between 20 and 100  $\mu\text{m}$  and more particularly between 40 and 80  $\mu\text{m}$  and the thickness of the film of envelope (B) being between 20 and 250  $\mu\text{m}$ , preferably between 40 and 200  $\mu\text{m}$  and more particularly between 60 and 150  $\mu\text{m}$ .
12. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 11, **characterized in that** the film of envelopes (A) and (B) consists of thermoplastic polymers, the film of envelope (B) dissolving more slowly or with delay in the wash/cleaning/dishwashing liquor than the film of envelope (A).
13. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 11 or 12, **characterized in that**

envelopes (A) and (B) are joined using a water-soluble hotmelt adhesive, so that the portion disintegrates in the wash/cleaning/dishwashing liquor in 60 s and preferably in 30 s so that the film of envelopes (A) and (B) comes into contact with the wash/cleaning/dishwashing liquor.

- 5     **14.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in any of claims 11 to 13, **characterized in that** envelope (A) contains a basic detergent composition, preferably a liquid detergent, rich in nonionic surfactant while envelope (B) preferably contains a composition of further use, more particularly a bleach composition and/or an enzyme composition and/or a perfume preparation and/or a discolouration-, redeposition- or hardness-inhibiting composition and/or a softener composition.
- 10     **15.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 14, **characterized in that** the dimensionally stable follow container(s) comprise(s) one or more water-soluble polymer(s), preferably a material from the group consisting of (optionally acetalized) polyvinyl alcohol (PVAL), polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, gelatin, cellulose derivatives and mixtures thereof, more preferably (optionally acetalized) polyvinyl alcohol (PVAL).
- 15     **16.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more claims 1 to 14, **characterized in that** the dimensionally stable hollow container(s) comprise(s) one or more materials from the group consisting of acrylic acid polymers, polyacrylamides, oxazoline polymers, polystyrene sulfonates, polyurethanes, polyesters and polyethers and mixtures thereof.
- 20     **17.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 6, **characterized in that** the dimensionally stable hollow container(s) consist of several materials, preferably of similar materials with different properties.
- 25     **18.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 4 to 8, **characterized in that** two or more dimensionally stable hollow containers differ in shape.
- 30     **19.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 4 to 9, **characterized in that** the two or more dimensionally stable hollow containers form a reversible joint and are preferably reversibly joined together by bonding, welding, melting or fastening.
- 35     **20.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 10, **characterized in that** the wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another is/are a device(s) which inhibit(s) any reduction in activity of at least one component of a washing-active, cleaning-active or dishwashing active component.
- 40     **21.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 10, **characterized in that** the wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another is/are (a) device(s) which determine(s) the quality and/or quantity of the release of components of a washing-active, cleaning-active or dishwashing active preparation.
- 45     **22.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 12, **characterized in that** the wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another is/are (a) device(s) which control(s) the release of at least one component of a washing-active, cleaning-active or dishwashing active preparation into a washing/cleaning/dishwashing liquor by physicochemical parameters, preferably (a) device(s) which control(s) the release by disintegration after a certain time, at a certain temperature, at a certain pH value, at a certain ionic strength by virtue of a certain mechanical stability and/or by virtue of a certain permeability.
- 50     **23.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 10, **characterized in that** the wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another is/are (a) device(s) which control(s) the activity of at least one component of a washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation.
- 55     **24.** A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in claim 14, **characterized in that** the wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active com-

ponents or preparations from one another is/are (a) device(s) which deliver(s) a controlled-release effect or (a) disintegratable device, preferably (a) device(s) which has/have or which produce(s) perforations

25. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 15, **characterized in that** one or more wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another contain(s) all or part of at least one component of at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation.

26. A laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion as claimed in one or more of claims 1 to 19, **characterized in that** it comprises the at least one and preferably the several washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations in one or more forms from the group consisting of powders, granules, extrudates, pellets, beads, tablets, rings, blocks, bars, solutions, melts, gels, suspensions, dispersions, emulsions, foams and gases.

27. A process for the production of the laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion accommodated in one or more dimensionally stable hollow containers with at least one compartment claimed in any of claims 1 to 20, **characterized in that** one or more dimensionally stable hollow containers are produced in known manner, dimensionally stable in the present context being understood to mean independent and self-supporting, even before the containers are filled with one or more washing-active, dishwashing-active or cleaning-active components, processes for the production of the hollow container(s) involving compression being excluded, the hollow container(s) are provided with one or more wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components from one another and the compartments are filled with at least one washing-active, dishwashing-active or cleaning-active preparation from the group consisting of nonionic surfactants, zeolites, silicates, carbonates, bleaching agents, bleach activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, polymers, cobuilders, alkalizing agents, acidifying agents, redeposition inhibitors, silver protectors, dyes, optical brighteners, UV filters, fabric softeners, rinse agents in a quantity sufficient for one washing, cleaning or dishwashing program and the dimensionally stable hollow containers are then optionally closed around the washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s) to form a partial or complete envelope.

28. A process for the production of a laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion accommodated in an at least partly filled hollow container divided into at least two compartments, **characterized in that** it comprises the following steps:

(i) producing dimensionally stable hollow containers optionally having one or more wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another, dimensionally stable in the present context being understood to mean independent and self-supporting, even before the containers are filled with one or more washing-active, dishwashing-active or cleaning-active components;

(ii) filling the hollow containers or compartments with washing-active, dishwashing-active or cleaning-active preparation from the group consisting of nonionic surfactants, zeolites, silicates, carbonates, bleaching agents, bleach activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, polymers, cobuilders, alkalizing agents, acidifying agents, redeposition inhibitors, silver protectors, dyes, optical brighteners, UV filters, fabric softeners, rinse agents in a quantity sufficient for one washing, cleaning or dishwashing program;

(iii) closing the dimensionally stable hollow containers around the washing-active, dishwashing-active or cleaning-active preparations to form closed envelopes (A), (B) and optionally other closed envelopes;

(iv) joining the closed envelopes (A) and (B) and optionally other envelopes and/or other washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations in solid, dimensionally stable form to complete the laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion.

29. A process as claimed in claim 28, **characterized in that** step (i) comprises an injection moulding process which is carried out under a pressure of 100 to 5,000 bar, preferably under a pressure of 500 to 2,500 bar, more preferably under a pressure of 750 to 1,500 bar and most preferably under a pressure of 1,000 to 1,250 bar and preferably at temperatures of 100 to 250°C, more preferably at temperatures of 120 to 200°C and most preferably at temperatures of 140 to 180°C.

30. A process as claimed in claim 28 or 29, **characterized in that** 20 to 100%, preferably 30 to 95%, more preferably 40 to 90% and most preferably 50 to 85% of the volume of the hollow containers or compartments is filled with washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations in step (ii).

31. A process as claimed in any of claims 28 to 30, **characterized in that** the hollow containers are closed by sealing with a water-soluble film, the film having a thickness of 1 to 150  $\mu\text{m}$ , preferably 2 to 100  $\mu\text{m}$ , more preferably 5 to 75  $\mu\text{m}$  and most preferably 10 to 50  $\mu\text{m}$ .

32. A process as claimed in any of claims 27 to 31, **characterized in that** the joining of the closed envelopes (A) and (B) and optionally other envelopes and/or other washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparations in solid, dimensionally stable form to form the laundry detergent, cleaner or dishwashing detergent portion in step (iv) is carried out by cold sealing, bonding with water-soluble hotmelt adhesives, bonding with adhesive solutions or by mechanical joining.

33. A process as claimed in claim 27, **characterized in that** the dimensionally stable hollow container(s) is/are produced by thermoforming, casting or injection moulding.

34. A process as claimed in claim 27, **characterized in that** the dimensionally stable hollow container(s) optionally comprising one or more walls which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another is/are produced not completely closed, the compartment(s) formed in the incompletely closed hollow container(s) is/are filled with at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation and the hollow container(s) is/are closed to form a partial or complete envelope of the at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation.

35. A process as claimed in claim 34, **characterized in that** dimensionally stable, non-spherical hollow containers with n boundary surfaces are produced as blanks with (n-1) surfaces and optionally one or more wall(s) which spatially separate identical or different washing-active, cleaning-active or dishwashing-active components or preparations from one another by injection moulding, the compartment(s) formed in the blanks is/are filled with at least one washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation and the filled blank is completely closed by applying the n<sup>th</sup> boundary surface of the hollow container(s).

36. A process as claimed in claim 27, **characterized in that** one or more washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s) is/are introduced into compartments completely surrounding one another and preferably arranged concentrically to or coaxially of one another or compartments arranged concentrically to or coaxially of one another is/are placed in the mould and are introduced, optionally together with one or more washing-active, cleaning-active or dishwashing-active preparation(s), into a separately produced dimensionally stable moulding which is then optionally completely closed.

37. A washing process, more particularly for machine washing in a commercially available washing machine, comprising the following steps:

- a laundry detergent portion according to any of claims 1 to 20 is introduced into the washing machine, more particularly into the dispensing drawer or the washing drum;
- the required washing conditions are established; and
- when these conditions are in place, the washing-active preparation(s) of the laundry detergent portion is/are released into the wash liquor which is then contacted with the laundry to be washed.

38. A cleaning process comprising the following steps:

- a cleaner portion according to any of claims 1 to 20 is introduced into the cleaning liquor;
- the required cleaning conditions are established; and
- when these conditions are in place, the cleaning-active preparation(s) of the cleaner portion is/are released into the cleaning liquor which is then contacted with the item to be cleaned.

39. A dishwashing process, more particularly for machine dishwashing in a commercially available dishwashing machine, comprising the following steps:

- a dishwashing detergent portion according to any of claims 1 to 20 is introduced into the dishwashing machine, more particularly into the dispensing compartment or the tank;
- the required dishwashing conditions are established; and
- when these conditions are in place, the dishwashing-active preparation(s) of the dishwashing detergent portion is/are released into the dishwashing liquor which is then contacted with the tableware to be washed.

## Revendications

1. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage contenue dans un ou plusieurs corps creux de forme stable, à savoir, c'est à dire déjà autonomes avant le remplissage avec un ou plusieurs composants à action de lavage, action de rinçage ou action de nettoyage, autoportants, ayant au moins un compartiment, comprenant

(a) au moins une préparation à action de lavage, action de nettoyage, ou action de rinçage, issue du groupe formé par les tensio-actifs non ioniques, les zéolithes, les silicates, les carbonates, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les stabilisants de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les polymères, les co-builders, les agents d'alcalinisation, les agents d'acidification, les agents anti-redépôt, les agents protégeant l'argenterie, les colorants, les azurants optiques, les substances protégeant des UV, les adoucissants, les agents mouillants, en une quantité suffisante pour un cycle de lavage, de nettoyage, et de rinçage;

(b) au moins une enveloppe entourant totalement ou partiellement ladite au moins une préparation selon (a) constituée d'une matière non pressée pouvant se déliter dans des conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage, conférant la stabilité de forme au(x) corps creux; et

(c) une ou plusieurs parois, qui séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou action de rinçage.

2. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 1, comprenant un corps creux de forme stable, constitué d'au moins une enveloppe entourant partiellement ou totalement une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, enveloppe constituée d'une matière non pressée pouvant se déliter dans des conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage, avec au moins un compartiment, le ou les compartiments contenant une ou plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.

3. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 2, comprenant deux ou plusieurs compartiments contenant une ou plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, qui sont disposés, l'un entourant l'autre.

4. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 1, comprenant deux ou plusieurs corps creux de forme stable, constitués d'une enveloppe entourant totalement ou partiellement une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituée d'une ou de plusieurs matières non pressées, pouvant se déliter dans des conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage, avec au moins un compartiment chacun, le ou les compartiments contenant une ou plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage, ou à action de rinçage.

5. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 4, dans laquelle les deux ou plusieurs corps creux de forme stable sont constitués de plusieurs matières non pressées pouvant se déliter dans des conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage.

6. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage sous forme d'un corps creux au moins partiellement rempli, divisé en au moins deux compartiments, déjà autonome avant le remplissage avec un ou plusieurs composants, à action de lavage, à action de rinçage, ou à action de nettoyage, autoportant, comprenant

(a) une préparation à action de lavage, de nettoyage ou de rinçage, issue du groupe formé par les tensio-actifs non ioniques, les zéolithes, les silicates, les carbonates, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les stabilisants de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les enzymes, les polymères, les co-builders, les agents d'alcalinisation, les agents d'acidification, les agents anti-redépôt, les agents protégeant l'argenterie, les colorants, les azurants optiques, les substances protégeant des UV, les adoucissants, les agents mouillants, en une quantité suffisante pour un cycle de lavage, de nettoyage et de rinçage, laquelle préparation est entourée par une enveloppe (A), qui est constituée totalement ou partiellement d'une matière non pressée pouvant se déliter dans des conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage et conférant une stabilité de forme au(x) corps creux;

(b) une préparation supplémentaire à action de lavage, de nettoyage ou de rinçage, laquelle est entourée par une enveloppe (B) qui est constituée totalement ou partiellement d'une matière non pressée pouvant se déliter dans les conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage et conférant une stabilité de forme au(x) corps creux;

(c) éventuellement d'autres préparations à action de lavage, de nettoyage ou de rinçage, lesquelles sont

entourées éventuellement par des enveloppes qui sont constituées totalement ou partiellement d'une matière non pressée pouvant se déliter dans les conditions de lavage, nettoyage ou de rinçage et conférant une stabilité de forme au(x) corps creux;

(d) éventuellement d'autres préparations à action de lavage, de nettoyage ou de rinçage, sous forme solide de forme stable,

**caractérisée en ce que** la portion d'agent de lavage, de nettoyage ou de rinçage, est formée par assemblage de l'enveloppe (A) et de l'enveloppe (B).

7. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** les enveloppes (A) et (B) ainsi qu'éventuellement d'autres enveloppes, sont constituées éventuellement à raison de 20 à 90%, de préférence de 30 à 80%, et en particulier de 40 à 70% de leur surface, d'une ou de plusieurs parois de forme stable, séparant spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage, ou à action de rinçage, tandis que le reste est formé par une feuille hydrosoluble.

8. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, **caractérisée en ce que** les enveloppes (A) et (B) ainsi qu'éventuellement d'autres enveloppes sont assemblées de sorte que la surface non formée par une partie éventuellement présente (d), de la portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, est constituée, à raison d'au moins 80%, de préférence d'au moins 90% et en particulier exclusivement, d'une matière non pressée conférant une stabilité de forme au(x) corps creux.

9. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, **caractérisée en ce qu'**au moins une préparation à action de lavage, de nettoyage ou de rinçage, existe sous forme liquide dans les enveloppes (A) ou (B).

10. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, **caractérisée en ce qu'**au moins une enveloppe est transparente ou translucide, où l'épaisseur de paroi de la paroi totalement ou partiellement constituée d'une matière non pressée pouvant se déliter dans les conditions de lavage, de nettoyage ou de rinçage et conférant une stabilité de forme au(x) corps creux, est de 100 à 5 000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200 à 3 000  $\mu\text{m}$ , de manière particulièrement préférée de 300 à 2 000  $\mu\text{m}$  et en particulier de 500 à 1 500  $\mu\text{m}$ .

11. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, **caractérisée en ce que** les enveloppes (A) et (B) sont formées à partir d'une demi-coque façonnée par injection, fermée par une feuille, l'épaisseur de paroi des demi-coques des enveloppes (A) et (B) étant de 100 à 1 000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 150 à 700  $\mu\text{m}$ , et en particulier de 250 à 500  $\mu\text{m}$ , et l'épaisseur de la feuille de l'enveloppe (A) étant de 10 à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence de 20 à 100  $\mu\text{m}$  et en particulier de 40 à 80  $\mu\text{m}$ , et l'épaisseur de la feuille de l'enveloppe (B) étant de 20 à 250  $\mu\text{m}$ , de préférence de 40 à 200  $\mu\text{m}$ , et en particulier de 60 à 150  $\mu\text{m}$ .

12. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** la feuille des enveloppes (A) et (B) est constituée de polymères thermoplastiques, la feuille de l'enveloppe (B) se dissolvant dans la lessive d'application, à retardement ou plus lentement que la feuille de l'enveloppe (A).

13. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, **caractérisée en ce que** l'assemblage des enveloppes (A) et (B) se réalise avec une colle fusible hydrosoluble, de sorte que la portion se délite dans la lessive d'application en l'espace de 60 secondes, de préférence en l'espace de 30 secondes, de sorte que la feuille des enveloppes (A) ou (B) vient en contact avec la lessive d'application.

14. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisée en ce que** l'enveloppe (A) contient une composition d'agent de lavage de base, riche en tensio-actifs non ioniques, de préférence un agent de lavage liquide, tandis que l'enveloppe (B) contient de préférence une composition ayant une autre utilité, en particulier une composition de blanchiment et/ou une composition enzymatique et/ou une préparation de parfum et/ou une composition inhibitrice de coloration, de grisaillement ou de dureté, et/ou une composition d'adoucissant.

15. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 14, dans laquelle le ou les corps creux de forme stable comprennent un ou plusieurs polymères hydrosolubles, de préférence une matière issue du groupe formé par le poly(alcool vinylique) (PVAL) (éventuellement acétalisé), la polyvinylpyrrolidone, le poly(oxyde d'éthylène), la gélatine, les dérivés de cellulose et leurs mélanges, de manière particulièrement préférée le poly(alcool vinylique) (PVAL) (éventuellement acétalisé).
16. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 14, dans laquelle le ou les corps creux de forme stable comprennent une ou plusieurs matières issues du groupe formé par les polymères contenant de l'acide acrylique, les polyacrylamides, les polymères d'oxazoline, les poly(sulfonate de styrène)s, les polyuréthanes, les polyesters, et les polyéthers et leurs mélanges.
17. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage selon la revendication 6, dans laquelle le ou les corps creux de forme stable sont constitués de plusieurs matières, de préférence de matières similaires ayant des propriétés différentes;
18. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 4 à 8, dans laquelle deux ou plusieurs corps creux de forme stable, présentent une forme différente.
19. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 4 à 9, dans laquelle les deux ou plusieurs corps creux de forme stable forment un assemblage dissociable, sont liés de préférence les uns aux autres, de façon dissociable, par collage, soudure, fusion ou agrafage.
20. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituent un ou des dispositifs inhibant une réduction d'activité d'au moins un composant d'un composant à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.
21. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituent un ou des dispositifs déterminant la qualité et/ou la quantité de la libération de composants d'une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.
22. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon la revendication 12, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituent un ou des dispositifs commandant au moyen de paramètres physico-chimiques, la libération d'au moins un composant d'une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage dans une lessive de lavage, de nettoyage ou de rinçage, de préférence un ou des dispositifs commandant la libération au moyen d'un délitement au bout d'une certaine durée, à une certaine température, à un certain pH, à une certaine force ionique, du fait d'une certaine stabilité mécanique et/ou d'une certaine perméabilité.
23. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituent un ou des dispositifs commandant l'activité d'au moins un composant d'une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.
24. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon la revendication 14, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, constituent un ou des dispositifs fournissant un effet de libération contrôlée ou bien un ou des dispositifs pouvant être délités, de préférence un ou des dispositifs présentant ou générant des perforations.
25. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 15, dans laquelle la ou les parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, contiennent une

partie ou la quantité totale d'au moins un composant d'au moins une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.

26. Portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 19, comprenant ladite au moins une préparation, de préférence plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sous une ou plusieurs formes issues du groupe formé par les poudres, les granulés, les extrudats, les pastilles, les perles, les comprimés, les tablettes, les bagues, les blocs, les briquettes, les solutions, les masses fondues, les gels, les suspensions, les dispersions, les émulsions, les mousses, et les gaz.

27. Procédé de fabrication d'une portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, contenue dans un ou plusieurs corps creux de forme stable, avec au moins un compartiment, selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, comprenant les étapes où l'on fabrique d'une manière connue en elle-même un ou plusieurs corps creux de forme stable, c'est à dire déjà autonomes avant le remplissage avec un ou plusieurs composants à action de lavage, à action de rinçage ou à action de nettoyage, autoportants, les procédés se déroulant avec compression pour la fabrication du ou des corps creux étant exclus, ce ou ces corps creux étant munis d'une ou plusieurs parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage, ou à action de rinçage, et les compartiments sont remplis avec au moins une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, issue du groupe formé par les tensio-actifs non ioniques, les zéolithes, les silicates, les carbonates, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les stabilisants de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les polymères, les co-builders, les agents d'alcalinisation, les agents d'acidification, les agents anti-redépôt, les agents protégeant l'argenterie, les colorants, les azurants optiques, les substances protégeant des UV, les adoucissants, les agents mouillants, en une quantité suffisante pour un cycle de lavage, de nettoyage et de rinçage, et éventuellement, les corps creux de forme stable sont refermés par la suite par formation d'une enveloppe partielle ou complète autour de la ou des préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.

28. Procédé de fabrication d'une portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage, contenue dans un corps creux au moins partiellement rempli, divisé en au moins deux compartiments, comprenant les étapes :

(i) la fabrication de corps creux de forme stable, c'est à dire déjà autonomes avant le remplissage avec un ou plusieurs composants à action de lavage, à action de rinçage ou à action de nettoyage, autoportants, comprenant éventuellement une ou plusieurs parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre, des composants ou préparations; à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, identiques ou différents;

(ii) le remplissage des corps creux ou des compartiments avec des préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, issues du groupe formé par les tensio-actifs non ioniques, les zéolithes, les silicates, les carbonates, les agents de blanchiment, les activateurs de blanchiment, les stabilisants de blanchiment, les catalyseurs de blanchiment, les polymères, les co-builders, les agents d'alcalinisation, les agents d'acidification, les agents anti-redépôt, les agents protégeant l'argenterie, les colorants, les azurants optiques, les substances protégeant des UV, les adoucissants, les agents mouillants, en une quantité suffisante pour un cycle de lavage, de nettoyage et de rinçage;

(iii) la fermeture des corps creux de forme stable en formant des enveloppes fermées (A), (B), ainsi qu'éventuellement d'autres enveloppes fermées, autour de la ou des préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage;

(iv) l'assemblage des enveloppes fermées (A) et (B) ainsi qu'éventuellement d'autres enveloppes, et/ou d'autres préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sous forme solide de forme stable, pour obtenir une portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage.

29. Procédé selon la revendication 28, **caractérisé en ce que** l'étape (i) comprend un procédé de moulage par injection, qui est réalisé de préférence à une pression comprise entre 100 et 5 000 bars, de préférence entre 500 et 2 500 bars, de manière particulièrement préférée entre 750 et 1 500 bars, et en particulier entre 1000 et 1 250 bars, et de préférence à des températures comprises entre 100 et 250°C, de préférence entre 120 et 200°C, et en particulier entre 140 et 180°C.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, **caractérisé en ce que** les corps creux ou les compartiments dans l'étape (ii) sont remplis avec des préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou

à action de rinçage, à raison de 20 à 100%, de préférence de 30 à 95%, de manière particulièrement préférée de 40 à 90%, et en particulier de 50 à 85% de leur volume.

5 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 à 30, **caractérisé en ce que** la fermeture des corps creux se réalise à l'aide d'un scellage avec une feuille hydrosoluble, la feuille présentant une épaisseur de 1 à 150  $\mu\text{m}$ , de préférence de 2 à 100  $\mu\text{m}$ , de manière particulièrement préférée de 5 à 75  $\mu\text{m}$ , et en particulier de 10 à 50  $\mu\text{m}$ .

10 32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, **caractérisé en ce que** l'assemblage des enveloppes (A) et (B) fermées, ainsi qu'éventuellement d'autres enveloppes et/ou d'autres préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sous forme solide de forme stable pour obtenir une portion d'agent de lavage, d'agent de nettoyage ou d'agent de rinçage dans l'étape (iv), se réalise au moyen d'un scellage à froid, d'un collage avec des colles fusibles hydrosolubles, d'un collage avec des solutions de colle, ou d'un assemblage mécanique.

15 33. Procédé selon la revendication 27, dans lequel la fabrication du ou des corps creux de forme stable se réalise par emboutissage, moulage ou moulage par injection.

20 34. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le ou les corps creux de forme stable, comprenant éventuellement une ou plusieurs parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou des préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sont fabriquées, en étant fermées de façon incomplète, le ou les compartiments formés dans le ou les corps creux incomplètement fermés, sont remplis avec au moins une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, et éventuellement le ou les corps creux sont fermés en formant une enveloppe partielle ou complète de ladite au moins une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage.

25 35. Procédé selon la revendication 34, dans lequel des corps creux non sphériques de forme stable, présentant n surfaces frontières, sont fabriqués en tant qu'ébauches ayant (n-1) surfaces et éventuellement une ou plusieurs parois, lesquelles séparent spatialement l'un de l'autre des composants ou préparations, identiques ou différents, à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sont fabriqués au moyen d'un moulage par injection, le ou les compartiments formés dans les ébauches sont remplis avec au moins une préparation à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, et l'ébauche remplie est complètement fermée en appliquant la énième surface frontière du ou des corps creux.

30 36. Procédé selon la revendication 27, dans lequel une ou plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, remplissent des compartiments s'entourant mutuellement complètement, de préférence disposés de façon concentrique ou coaxiale l'un par rapport à l'autre, ou sont placées sous forme de compartiments disposés de façon concentrique ou coaxiale l'un par rapport à l'autre, et celles-ci, éventuellement conjointement avec une ou plusieurs préparations à action de lavage, à action de nettoyage ou à action de rinçage, sont introduites dans un corps façonné de forme stable, fabriqué séparément, et ce dernier est éventuellement fermé complètement.

35 37. Procédé de lavage, en particulier procédé pour le lavage en machine dans une machine à laver ordinaire du commerce, comprenant les étapes où

- 40
- on introduit une portion d'agent de lavage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans la machine à laver, en particulier dans le compartiment de rinçage ou le tambour de lavage;
  - on règle les conditions de lavage souhaitées; et
  - lorsque ces conditions se présentent, on ajoute la ou les préparations à action de lavage de la portion d'agent de lavage dans la lessive de lavage, et celle-ci est mise en contact avec la charge à laver.

50 38. Procédé de nettoyage, comprenant les étapes où

- 55
- l'on introduit une portion d'agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans la lessive de nettoyage;
  - on règle les conditions de nettoyage souhaitées; et
  - lorsque ces conditions se présentent, on ajoute la ou les préparations à action de nettoyage de la portion d'agent de nettoyage dans la lessive de nettoyage, et celle-ci est mise en contact avec la charge à nettoyer.

**39.** Procédé de rinçage, en particulier procédé pour le rinçage en machine dans un lave-vaisselle ordinaire du commerce, comprenant les étapes, où

- l'on introduit une portion d'agent de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans le lave-vaisselle, en particulier dans le compartiment de rinçage, ou dans son volume de rinçage,
- on règle les conditions de rinçage souhaitées; et
- lorsque ces conditions se présentent, on ajoute la ou les préparations à action de rinçage de la portion d'agent de rinçage dans la lessive de rinçage, et celle-ci est mise en contact avec la charge à rincer.