


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00, 3/39</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41350</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06473</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Oktober 1998 (13.10.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 06 220.6 16. Februar 1998 (16.02.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLOCK, Christian [DE/DE]; Wartburgplatz 12, D-50733 Köln (DE). WILSBERG, Heinz-Manfred [DE/DE]; Am Falder 87, D-40589 Düsseldorf (DE). JEBENS, Heinke [DE/DE]; Itterstrasse 35, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: MULTI-PHASE SHAPED BODY WITH OPTIMIZED PHASE SPLIT</p> <p>(54) Bezeichnung: MEHRPHASEN-FORMKÖRPER MIT OPTIMIERTEM PHASENSPLIT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to two-phase or multi-phase washing and cleaning agent shaped bodies consisting of compacted, particle-shaped washing and cleaning agents, comprising builder(s), bleaching agents, bleach activator(s) and optionally other washing and cleaning agent components. Optimum stability of oxidation-sensitive materials is achieved by physically separating the bleach activator(s) from the oxidation-sensitive materials in a defined region of the shaped body.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft zwei- oder mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend Gerüststoff(e), Bleichmittel, Bleichaktivator(en) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile. Optimale Stabilität oxidationsempfindlicher Stoffe wird erreicht, indem der/die Bleichaktivator(en) räumlich getrennt von oxidationsempfindlichen Stoffen in einer abgegrenzten Region des Formkörpers vorliegt/vorliegen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Mehrphasen-Formkörper mit optimiertem Phasensplit“

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Bleichmittel enthalten. Insbesondere betrifft die Erfindung solche Formkörper wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten, Bleichtabletten oder Wasserenthärter-tabletten mit Bleichmittel.

Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen in Form von Formkörpern, insbesondere Tabletten, sind im Stand der Technik lange bekannt und breit beschrieben, obwohl diese Angebotsform auf dem Markt bislang keine herausragende Bedeutung hat. Dies hat seine Ursache darin, daß die Angebotsform des Formkörpers neben einer Reihe von Vorteilen auch Nachteile hat, die sowohl die Herstellung und Verwendung als auch die Verbraucherakzeptanz beeinträchtigen. Die wesentlichen Vorteile von Formkörpern wie der Wegfall des Abmessens der benötigten Produktmenge durch den Verbraucher, die höhere Dichte und damit der verringerte Verpackungs- und Lageraufwand und ein nicht zu unterschätzender ästhetischer Aspekt werden dabei durch Nachteile wie die Dichotomie zwischen akzeptabler Härte und genügend schneller Desintegration und Auflösung der Formkörper sowie zahlreiche technologische Schwierigkeiten bei der Herstellung und Verpackung relativiert.

Ein besonderess Problem resultiert aus der Inkorporation von Bleichmitteln in Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, insbesondere dann, wenn neben dem Bleichmittel oxidationsempfindliche Wirk- und Hilfsstoffe in die Formkörper eingebracht werden sollen. Durch die hohe Dichte, die durch eine starke Verpressung der teilchenförmigen Vorgemische erreicht wird, stehen Substanzen, die miteinander unverträglich sind, in engerem Kontakt miteinander, als dies beispielsweise in einem losen Pulver der Fall ist. Dieser engere Kontakt führt dazu, daß chemische Unverträglichkeiten einzelner Inhaltsstoffe sich weitaus drastischer auswirken als bei herkömmlichen pulverförmigen Mitteln.

Im Stand der Technik sind Lösungsvorschläge für Bleichmittel-haltige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu finden, die darauf abzielen, das Bleichmittel von den

weiteren Inhaltsstoffen zu trennen, die seine Stabilität beeinflussen können. Insbesondere die Trennung von Bleichmittel und Bleichaktivator ist dabei ein häufig verfolgter Lösungsansatz.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung **EP 481 792** (Unilever) Waschmitteltabletten, die ein Persalz und einen Bleichaktivator enthalten, wobei der Bleichaktivator eine bestimmte Pseudo-Erstanordnung-Perhydrolysekonstante aufweisen muß. Diese Schrift lehrt, daß das Bleichmittel vorzugsweise von Bleichmitteldestabilisierenden Inhaltsstoffen getrennt werden sollte. Falls das Bleichmittel Perborat ist und ein di- oder polyacylierter Amin-Bleichaktivator verwendet wird, ist diese Maßnahme sogar zwingend.

Auch die europäische Patentanmeldung **EP 481 793** (Unilever) beschreibt Waschmitteltabletten. Diese enthalten Natriumpercarbonat als Bleichmittel, das von allen Stoffen, die seine Stabilität beeinflussen können, räumlich abgegrenzt wird. Auch diese Schrift weist explizit auf die Trennung von Bleichmittel und Bleichaktivator bzw. Stoffen, die sich durch Bleichmittel angreifen lassen und dabei zu einem Verlust an Bleichaktivität führen, hin.

Die europäische Patentanmeldung **EP 395 333** (Unilever) beschreibt tablettierte Waschmittelzusammensetzungen, die Natriumperborat und einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der di- oder polyacylierten Amin-Bleichaktivatoren, Enzyme und optischen Aufheller enthalten, wobei das Persalz nicht von den Stoffen aus dieser Gruppe getrennt wird. Die Tabletten, die in dieser Anmeldung offenbart werden, sind stabil und weisen keinen Verlust an Bleichmittel oder Enzymaktivität auf.

Im Stand der Technik werden die Probleme der Bleichmittelstabilität und der Stabilität oxidationsempfindlicher Substanzen in Wasch- und Reinigungsmittelformkörperen ursächlich auf den Kontakt von Bleichmittel mit den betreffenden Substanzen zurückgeführt. Als Lösungsvorschlag wird immer wieder die Trennung des Bleichmittels vom Bleichaktivator oder von oxidationsempfindlichen Substanzen vorgeschlagen. Keines der genannten Dokumente beschäftigt sich mit anderen Lösungswegen um

Stabilitätsprobleme oxidationsempfindlicher Substanzen und den Aktivitätsverlust des Bleichmittels in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern gleichzeitig zu überwinden.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, die die genannten Probleme überwinden. Insbesondere sollten die Stabilitätsprobleme oxidationsempfindlicher Substanzen wie beispielsweise Farbstoffe, optischer Aufheller, Duftstoffe und Enzyme überwunden und der Aktivitätsverlust des Bleichmittels auch über lange Zeiträume hinweg überwunden werden.

Es wurde nun gefunden, daß oxidationsempfindliche Stoffe nicht durch den Kontakt mit dem Bleichmittel oxidiert und dabei zerstört werden, wobei das Bleichmittel an Aktivität verliert, sondern daß der Kontakt von Bleichaktivator und oxidationsempfindlicher Substanz ursächlich für die genannten Probleme ist.

Gegenstand der Erfindung sind nun zwei- oder mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend Gerüststoff(e), Bleichmittel, Bleichaktivator(en) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, in denen der/die Bleichaktivator(en) räumlich getrennt von oxidationsempfindlichen Stoffen in einer abgegrenzten Region des Formkörpers vorliegt/vorliegen.

Die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung lösen das Problem der unzureichenden Stabilität sowohl des Bleichmittels als auch der oxidationsempfindlichen Substanzen, indem oxidationsempfindliche Bestandteile, die vom Bleichmittel zerstört und dabei das Bleichmittel "verbrauchen" können, vom Bleichaktivator räumlich getrennt werden.

In den Formkörpern der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine räumlich abgegrenzte Region den Bleichaktivator sowie optional weitere Komponenten, die nicht oxidationsempfindlich sind. Diese nicht-oxidationsempfindlichen Stoffe stammen beispielsweise aus der Gruppe der Gerüststoffe, Cobuilder, Tenside, Bindemittel,

Desintegrationshilfsmittel und Komplexbildner sowie anderer optional einzusetzender Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile.

Die räumliche Abgrenzung des Bleichaktivators kann auf die unterschiedlichste Weise erreicht werden. So kann die abgegrenzte Region die Form einer separaten Schicht, einer Umhüllung oder einzelner Einlagen besitzen, während die oxidationsempfindlichen Stoffe in anderen Schichten, in weiteren Umhüllungen oder dem Kern oder aber in der Hauptmatrix des Formkörpers vorliegen können. Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von vergleichsweise großen Granulatkörnern oder Extrudaten, die durch Umhüllung geschützt sind und über den Formkörper oder die Tablette verteilt vorliegen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht vor, daß die abgegrenzte Region, die den Bleichaktivator enthält, diesen nicht allein, sondern in Mischung mit weiteren nicht-oxidationsempfindlichen Stoffen enthält. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten dabei in der abgegrenzten Region den Bleichaktivator und weitere nicht-oxidationsempfindliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, daß die abgegrenzte Region den Bleichaktivator sowie mindestens einen Teil der Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Builder und ionischen Tenside enthält. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen eine abgegrenzte Region auf, die zusätzlich zum Bleichaktivator einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Cobuilder, Tenside, Bindemittel, Desintegrationshilfsmittel und Komplexbildner enthält.

Ohne durch die Theorie beschränkt sein zu wollen, nimmt die Anmelderin an, daß die Trennung der oxidationsempfindlichen Stoffe vom Bleichaktivator bewirkt, daß der Zutritt von Wasser oder Wasserstoffperoxid zu den oxidationsempfindlichen Stoffen in Abwesenheit von Bleichaktivatoren nicht zu einer drastischen Zerstörung dieser Verbindungen führt. Liegen hingegen Bleichaktivator und oxidationsempfindliche Stoffe innerhalb einer Region vor, so bilden sich unter dem Einfluß des Bleichaktivators aus migrierendem H_2O bzw. H_2O_2 wesentlich bleichaktivere Spezies (beispielsweise

5

Peressigsäure), die zur Zerstörung der oxidationsempfindlichen Verbindungen führen. Da auf diese Weise H_2O_2 verbraucht wird, zerfällt weiteres Bleichmittel, bis im Formkörper wieder eine Gleichgewichtskonzentration an H_2O_2 erreicht ist. Dieser Vorgang wird durch die Trennung von Bleichaktivator und oxidationsempfindlichen Stoffen verhindert, da der Bleichaktivator selbst im Formkörper nicht migriert und auch die bleichaktiveren Spezies, die bei Kontakt von Bleichaktivator und H_2O_2 entstehen, offensichtlich wesentlich weniger zur Migration neigen.

Bevorzugte Formkörper werden dabei nicht aus einem Gemisch einzelner Pulver, sondern zumindest teilweise aus Compounds, d.h. einem Gemisch weniger Granulate, hergestellt. Die Primärteilchen der Bestandteile werden dabei zu Sekundärpartikeln agglomeriert, die ihrerseits zu Tabletten verpreßt werden. Die Sekundärpartikel, die den Bleichaktivator enthalten, sind dabei getrennt von oxidationsempfindlichen Stoffen und können auf diese Weise nicht zur Bildung hochbleichaktiver Spezies in der Nähe der oxidationsempfindlichen Substanzen beitragen.

Unter oxidationsempfindlichen Stoffen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die Stoffe verstanden, die sich durch H_2O_2 oder bleichaktivere Verbindungen, die aus H_2O_2 und Bleichaktivatoren entstehen, oxidativ zersetzen lassen. Solche Stoffe sind insbesondere Farbstoffe, welche völlig ausbleichen oder ihre Farbe in nicht akzeptabler Weise verändern, optische Aufheller, bei denen die Zerstörung des Moleküls zum Verlust der aufhellenden Wirkung führt, Duftstoffe, die oxidativ zu geruchlosen oder gar übelriechenden Verbindungen zersetzt werden und Enzyme, deren Oxidationsprodukte keine katalytische Aktivität mehr zeigen.

Während solche oxidationsempfindlichen Stoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwingend vom Bleichaktivator getrennt werden, indem der Bleichaktivator in einer abgegrenzten Region der Formkörper vorliegt, können die oxidationsempfindlichen Stoffe problemlos in innigem Kontakt mit dem Bleichmittel vorliegen, ohne dabei Schaden zu nehmen. Auch die abgegrenzte Region, die den Bleichaktivator enthält, kann zusätzlich Bleichmittel enthalten, wobei es im Rahmen der vorliegenden Erfindung

bevorzugt ist, daß die abgegrenzte Region (die den Bleichaktivator enthält) frei von Bleichmittel(n) ist.

Die Tatsache, daß die abgegrenzte Region (die den Bleichaktivator enthält) vorzugsweise frei von Bleichmittel ist, bedeutet nicht, daß das Bleichmittel seinerseits in einer von anderen Stoffen als dem Bleichaktivator getrennten und abgegrenzten Region vorliegen muß. Wie oben erläutert, kann das Bleichmittel problemlos mit den oxidationsempfindlichen Stoffen vermischt werden, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen Bleichmittel und oxidationsempfindliche(r) Stoff(e) zusammen in einer Region der Formkörper vorliegen.

Das Wesen der vorliegenden Erfindung bedingt es, daß die Formkörper oxidationsempfindliche Stoffe enthalten, da ihre Zerstörung und der dadurch bedingte Verlust des Bleichmittels an Aktivität verhindert werden sollen. Diese oxidationsempfindlichen Stoffe sind oben bereits näher erläutert worden, können aber auch aus anderen als den oben genannten Gruppen ausgewählt sein. Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindungen aber dennoch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die als oxidationsempfindliche Stoffe einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Duftstoffe und Enzyme enthalten.

Bleichaktivator werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Diese Bleichaktivatoren liegen erfindungsgemäß in einer abgegrenzten Region der Formkörper vor. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid

(NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung zählen Stoffe aus der Gruppe der Bleichkatalysatoren zu den Bleichaktivatoren, d.h. auch die Bleichkatalysatoren sind in der bzw. einer abgegrenzten Region der Formkörper untergebracht. Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten dabei, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Formkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 3,5 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper

dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylenhildiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure, Phthalimidopersäure oder Diperdodecandisäure. Die Bleichmittel werden in Abhängigkeit vom gewünschten Produkt ebenfalls in variierenden Mengen in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingesetzt. Übliche Gehalte liegen dabei zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper.

Auch bei den Bleichmitteln ist der Gehalt der Formkörper an diesen Stoffen vom Einsatzzweck der Formkörper abhängig. Während übliche Universalwaschmittel in Tablettenform zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboostertabletten zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Wie bereits oben erläutert, entstammen die oxidationsempfindlichen Stoffe vorzugsweise der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Duftstoffe und Enzyme. Diese Gruppen werden nachfolgend näher spezifiziert.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität

gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben. Da der Gegenstand der vorliegenden Erfindung mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper betrifft, kommt der Einfärbung einzelner Phasen eine erhöhte Bedeutung zu, um den unterschiedlichen Wirkcharakter einzelner Phasen zu unterstreichen. Beispiele für die Wirksamkeit solcher Einfärbungen und für den Erfolg von Aussagen hierzu sind aus der Gebißreinigerwerbung hinlänglich bekannt.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid[®] Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol[®] Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol[®] Grün 8730 (CI 74260), Basonyl[®] Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan[®] Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid[®] Gelb 094 (CI 47005), Sicovit[®] Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol[®] Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan[®] Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan[®] Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den

Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid[®] Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan[®] Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol[®]-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Die Formkörper können als oxidationsempfindliche Substanzen optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. 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 Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden

z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert

und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Unter räumlicher Trennung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß die separate Schicht, Umhüllung oder einzelne Einlage, die den Bleichaktivator enthält, völlig frei von den genannten oxidationsempfindlichen Stoffen ist. Dies läßt sich –wie bereits oben erwähnt- beispielsweise dadurch erreichen, daß man ein separates Sekundärgranulat herstellt, das neben dem Bleichaktivator nur nicht-oxidationsempfindliche Stoffe enthält, und dieses nach Mischung mit anderen Bestandteilen und/oder Compounds zu Formkörpern verpreßt. Auch die Herstellung einer Zwei- oder Mehrschichttablette, in der lediglich eine Schicht Bleichaktivator enthält, ist denkbar. Oxidationsempfindliche Stoffe können dann in (einer) der anderen Schicht(en) eingesetzt werden. Bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die abgegrenzte Region der Formkörper die Form einer separaten Schicht, einer Umhüllung oder einzelner Einlagen besitzt, wobei die Ausführung als Mehrschichten-Formkörper besonders bevorzugt ist. So können die einzelnen Phasen des Formkörpers im Rahmen der vorliegenden Erfindung unterschiedliche Raumformen aufweisen. Die einfachste Realisierungsmöglichkeit liegt dabei wie bereits dargelegt, in zwei- oder mehrschichtigen Tabletten, wobei jede Schicht des Formkörpers eine Phase darstellt. Es ist aber erfindungsgemäß auch möglich, mehrphasige Formkörper herzustellen, in denen einzelne Phasen die Form von Einlagerungen in (eine) andere Phase(n) aufweisen. Neben sogenannten "Ring-Kern-Tabletten" sind dabei beispielsweise Manteltabletten oder Kombinationen der genannten Ausführungsformen möglich. Beispiele für mehrphasige Formkörper finden sich in den Abbildungen der **EP-A-0 055 100** (Jeyes), die Toilettenreinigungsblöcke beschreibt. Die technisch derzeit verbreitetste Raumform mehrphasiger Formkörper ist die Zwei- oder Mehrschichttablette.

Neben den genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Inhaltsstoffe enthalten, deren Mengen sich nach dem Verwendungszweck der Formkörper richten. So sind insbesondere Stoffe aus den

Gruppen der Tenside, der Gerüststoffe und der Polymere für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper geeignet. Dem Fachmann wird es auch hier keine Schwierigkeiten bereiten, die einzelnen Komponenten und ihre Mengengehalte auszuwählen. So wird eine Universalwaschmitteltabelle höhere Mengen an Tensid(en) enthalten, während bei einer Bleichmitteltabelle auf deren Einsatz eventuell sogar ganz verzichtet werden kann. Auch die Menge an Gerüststoff(en), die eingesetzt werden, variiert je nach beabsichtigtem Verwendungszweck.

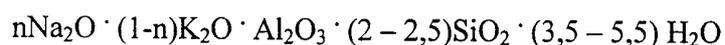
In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen– auch die Phosphate.

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

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere

Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

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



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

15

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

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end-

oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

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

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

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole

mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

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

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

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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine 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.

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

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

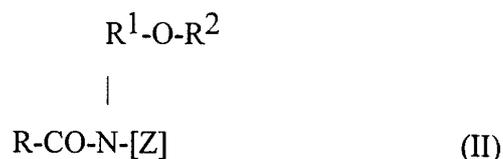
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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

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



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.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkungs als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in

Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel 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. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **PCT/EP 98/1203** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-%

zwischen 400 und 1200 μm . Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen gröberen Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel[®] TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μm kompaktierbar sind.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

Neben den genannten Bestandteilen Bleichaktivator, Bleichmittel, oxidationsempfindlicher Stoff, Tensid, Builder und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen

(sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-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.

Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindet. Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettierung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten geht daher von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt. Je

25

nach Ausgestaltung der Phasen der mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird die Matrize dabei schrittweise mit unterschiedlichen Vorgemischen befüllt. Bei der Herstellung mehrschichtiger Tabletten kann eine leichte Druckanwendung zwischen der Befüllung mit dem Vorgemisch für die nächste Schicht Vorteile haben. Bei der Herstellung von Ring-Kern-Formkörpern oder Manteltabletten ist eine solche Vorverpressung mit Formgebung sogar nahezu unerlässlich.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden durch Verpressen teilchenförmiger Vorgemische aus mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindestens einer nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponente erhalten. Die tensidhaltigen Granulate können dabei über übliche Granulierverfahren wie Mischer- und Tellergranulation, Wirbelschichtgranulation, Extrusion, Pelletierung oder Kompaktierung hergestellt werden. Es ist dabei für die späteren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil, wenn die zu verpressenden Vorgemische ein Schüttgewicht aufweisen, das dem üblicher Kompaktwaschmittel nahe kommt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist. Ein weiterer Vorteil kann aus einer engeren Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Tensidgranulate resultieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Granulate Teilchengrößen zwischen 10 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 100 und 2000 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm aufweisen.

Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpudermittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der

vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

Die feinteiligen Aufbereitungskomponenten mit den obengenannten Teilchengrößen können dabei dem zu verpressenden Vorgemisch trocken zugemischt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, sie durch Zugabe geringer Mengen flüssiger Stoffe an die Oberfläche der gröberen Teilchen "anzukleben". Diese Abpuderungsverfahren sind im Stand der Technik breit beschrieben und dem Fachmann geläufig. Als flüssige Komponenten, die sich zur Haftvermittlung der Abpuderungsmittel eignen, können beispielsweise nichtionischen Tenside oder wäßrige Lösungen von Tensiden oder anderen Wasch- und Reinigungsmittel-inhaltsstoffen eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als flüssigen Haftvermittler zwischen feinteiligem Abpuderungsmittel und den grobkörnigen Teilchen Parfüm einzusetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile der einzelnen Phasen, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Formkörper zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen Formkörper werden die Vorgemische in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs

in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für die Vorgemische verbunden ist. Der Preßdruck auf das jeweilige Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei oder mehreren Füllschuhen versehen werden. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie immer aus mehreren Phasen, d.h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll

handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseite miteinander

verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

31

Beispiele

Durch Verpressen teilchenförmiger Vorgemische wurden zweiphasige Waschmitteltabletten hergestellt, die die Form einer Zweischichttablette aufwiesen. Durch die Auswahl der betreffenden Vorgemische wurde erreicht, daß eine der beiden Phasen blau eingefärbt war, während die andere Phase weiß blieb. Die blaue Einfärbung wurde einerseits durch Einfärbung einer TAED-haltigen Phase (V1, V2) erreicht, wobei im Falle des Vergleichsbeispiels 2 das TAED zusätzlich blau eingefärbt war. Im erfindungsgemäßen Beispiel E1 wurde die Bleichmittel-haltige Phase eingefärbt, während die Phase, die den Bleichaktivator enthielt, weiß blieb. Die Zusammensetzung der Waschmitteltabletten, jeweils bezogen auf die jeweilige Phase ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Waschmitteltabletten: Zusammensetzung [Gew.-%]

	V1			V2			E1		
	blaue Phase	weiße Phase	Tab	blaue Phase	weiße Phase	Tab	blaue Phase	weiße Phase	Tab
Phasenanteil [%]	23,3	76,6	100	23,3	76,6	100	28,0	72,0	100
Na-Percarbonat	-	42,0	32,20	-	42,0	32,20	42,0	27,0	31,20
TAED	50,0	-	11,67	-	-	-	-	13,5	9,73
TAED*	-	-	-	50,0	-	11,67	-	-	-
Na-SKS6	5,84	5,84	5,84	5,84	3,49	4,04	5,84	3,49	4,15
NaHCO ₃	16,0	26,16	23,79	16,0	28,51	25,59	24,33	30,0	28,41
Citronensäure	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
PEG 4000	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Sprengmittel**	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PEG 400	0,25	-	0,06	0,25	-	0,06	0,25	-	0,07
Enzym	1,88	-	0,44	1,88	-	0,44	1,55	-	0,43
Supranol [®] Blau	0,03	-	0,01	0,03	-	0,01	0,03	-	0,01

*: TAED eingefärbt mit 0,03 Gew.-% Supranol[®] Blau GLW (Anthrachinonfarbstoff, Warenzeichen der Bayer AG)

** kompaktierte Cellulose (Teilchengröße: 90 Gew.-% > 400 μm)
PEG: Polyethylenglycol mit Molmassen von ~4000 bzw. ~400 g mol^{-1}

Der Kontakt Farbstoff/Bleichaktivator ist somit bei V1 und V2 am intensivsten, der Kontakt Farbstoff/Bleichmittel ist bei E1 am intensivsten.

Die hergestellten Tabletten wurden einzeln in Polypropylenbeutel ("flow pack") verpackt und 4 Wochen bei 30°C gelagert. Nach der Lagerung zeigen die blauen Phasen der Vergleichsbeispiele V1 und V2 deutliche und ungleichmäßige Ausbleichungen und weiße Flecken, während E1 eine homogene blaue Phase ohne signifikante Aufhellungen zeigt.

Der Farberhalt ist im erfindungsgemüßen Beispiel deutlich besser als in den Vergleichsbeispielen.

Patentansprüche

1. Zwei- oder mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend Gerüststoff(e), Bleichmittel, Bleichaktivator(en) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Bleichaktivator(en) räumlich getrennt von oxidationsempfindlichen Stoffen in einer abgegrenzten Region des Formkörpers vorliegt/vorliegen.
2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die abgegrenzte Region den Bleichaktivator und weitere nicht-oxidationsempfindliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält.
3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die abgegrenzte Region den Bleichaktivator sowie einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Cobuilder, Tenside, Bindemittel, Desintegrationshilfsmittel und Komplexbildner enthält.
4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die abgegrenzte Region frei von Bleichmittel(n) ist.
5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Bleichmittel und oxidationsempfindliche(r) Stoff(e) zusammen in einer Region der Formkörper vorliegen.
6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper als oxidationsempfindliche Stoffe einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Duftstoffe und Enzyme enthalten.
7. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylenhendiämin eingesetzt wird.

8. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die abgegrenzte Region der Tablette die Form einer separaten Schicht, einer Umhüllung oder einzelner Einlagen besitzt.

9. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D17/00 C11D3/39

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 911 204 A (UNILEVER LTD.) see page 2, line 74-84 ---	1-9
Y	EP 0 481 793 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22 April 1992 cited in the application see page 5, line 15 - line 17 ---	1-9
Y	FR 2 236 930 A (HENKEL & CIE GMBH) 7 February 1975 see page 2, line 9 - line 21 see page 1, line 18 - line 21 ---	1-9
A	US 4 460 490 A (RAYNOR PAUL A ET AL) 17 July 1984 cited in the application see abstract --- -/--	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

15 February 1999

Date of mailing of the international search report

02/03/1999

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06473

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 395 333 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 31 October 1990 cited in the application see page 6, line 22 - line 30 ----	1-9
A	EP 0 481 792 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22 April 1992 cited in the application see the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB 911204	A	FR 1304079 A	23-01-1963	
		US 3185649 A	25-05-1965	
EP 0481793	A	22-04-1992	AU 632713 B	07-01-1993
			AU 8584291 A	25-06-1992
			CA 2053434 A,C	20-04-1992
			DE 69101896 D	09-06-1994
			DE 69101896 T	11-08-1994
			ES 2052337 T	01-07-1994
			JP 2628812 B	09-07-1997
			JP 4285698 A	09-10-1992
			KR 9505384 B	23-05-1995
			ZA 9108338 A	19-04-1993
FR 2236930	A	07-02-1975	DE 2263939 A	11-07-1974
			AT 337645 B	11-07-1977
			BE 801658 A	02-01-1974
			CH 594047 A	30-12-1974
			GB 1423536 A	04-02-1976
			NL 7307820 A,B,	07-01-1974
			ZA 7304510 A	27-02-1974
			AT 981173 A	15-11-1976
US 4460490	A	17-07-1984	AT 9818 T	15-10-1984
			AU 540392 B	15-11-1984
			AU 7911081 A	15-07-1982
			CA 1182371 A	12-02-1985
			EP 0055100 A	30-06-1982
			GB 2089830 A,B	30-06-1982
			ZA 8108752 A	24-11-1982
EP 0395333	A	31-10-1990	AU 647736 B	31-03-1994
			AU 5376490 A	25-10-1990
			GB 2240110 A,B	24-07-1991
			JP 2086362 C	23-08-1996
			JP 3017199 A	25-01-1991
			JP 7047760 B	24-05-1995
EP 0481792	A	22-04-1992	AU 643077 B	04-11-1993
			AU 8584391 A	11-06-1992
			CA 2053433 A,C	20-04-1992
			DE 69124334 D	06-03-1997
			DE 69124334 T	15-05-1997
			ES 2097193 T	01-04-1997
			JP 2611071 B	21-05-1997
			JP 4285699 A	09-10-1992
			KR 9601017 B	17-01-1996
			ZA 9108337 A	19-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06473

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 911 204 A (UNILEVER LTD.) siehe Seite 2, Zeile 74-84 ---	1-9
Y	EP 0 481 793 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22. April 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 15 - Zeile 17 ---	1-9
Y	FR 2 236 930 A (HENKEL & CIE GMBH) 7. Februar 1975 siehe Seite 2, Zeile 9 - Zeile 21 siehe Seite 1, Zeile 18 - Zeile 21 ---	1-9
A	US 4 460 490 A (RAYNOR PAUL A ET AL) 17. Juli 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Februar 1999	02/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Dauksch, H
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06473

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 395 333 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 31. Oktober 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 30 ----	1-9
A	EP 0 481 792 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 22. April 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06473

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 911204	A		FR 1304079 A	23-01-1963
			US 3185649 A	25-05-1965
EP 0481793	A	22-04-1992	AU 632713 B	07-01-1993
			AU 8584291 A	25-06-1992
			CA 2053434 A,C	20-04-1992
			DE 69101896 D	09-06-1994
			DE 69101896 T	11-08-1994
			ES 2052337 T	01-07-1994
			JP 2628812 B	09-07-1997
			JP 4285698 A	09-10-1992
			KR 9505384 B	23-05-1995
			ZA 9108338 A	19-04-1993
FR 2236930	A	07-02-1975	DE 2263939 A	11-07-1974
			AT 337645 B	11-07-1977
			BE 801658 A	02-01-1974
			CH 594047 A	30-12-1974
			GB 1423536 A	04-02-1976
			NL 7307820 A,B,	07-01-1974
			ZA 7304510 A	27-02-1974
			AT 981173 A	15-11-1976
US 4460490	A	17-07-1984	AT 9818 T	15-10-1984
			AU 540392 B	15-11-1984
			AU 7911081 A	15-07-1982
			CA 1182371 A	12-02-1985
			EP 0055100 A	30-06-1982
			GB 2089830 A,B	30-06-1982
			ZA 8108752 A	24-11-1982
EP 0395333	A	31-10-1990	AU 647736 B	31-03-1994
			AU 5376490 A	25-10-1990
			GB 2240110 A,B	24-07-1991
			JP 2086362 C	23-08-1996
			JP 3017199 A	25-01-1991
			JP 7047760 B	24-05-1995
EP 0481792	A	22-04-1992	AU 643077 B	04-11-1993
			AU 8584391 A	11-06-1992
			CA 2053433 A,C	20-04-1992
			DE 69124334 D	06-03-1997
			DE 69124334 T	15-05-1997
			ES 2097193 T	01-04-1997
			JP 2611071 B	21-05-1997
			JP 4285699 A	09-10-1992
			KR 9601017 B	17-01-1996
			ZA 9108337 A	19-04-1993