

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 17/00, 3/39</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/35229</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Juli 1999 (15.07.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07151 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. November 1998 (09.11.98) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 58 180.3      30. Dezember 1997 (30.12.97)    DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Leinenweber- weg 20, D-40593 Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE). RICHTER, Bernd [DE/DE]; In den Weiden 61, D-42799 Leichlingen (DE). GASSEN- MEIER, Thomas, Otto [DE/DE]; Am Straußenkreuz 13, D-40229 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> 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).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SHAPED BODIES OF DISHWASHING DETERGENT WITH BLEACH ACTIVATORS <b>(54) Bezeichnung:</b> GESCHIRRSPÜLMITTELFORMKÖRPER MIT BLEICHAKTIVATOREN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to shaped bodies containing builder substances, alkali supports, bleaching agents, enzymes and tensides. The inventive high-performance shaped bodies are also very stable in storage and have a pleasant fragrance and a defined solubility profile. According to the invention, one area of the shaped body representing no more than 40 vol. % thereof contains more than 80 wt. % of the total quantity of an active substance (I) contained in the shaped body with a constituent from the group of bleach activators.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Formkörper, welche Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside enthalten. Besonders leistungsstarke Formkörper mit hoher Lagerstabilität, gutem Duftprofil und definiertem Löslichkeitsprofil werden erhalten, wenn ein Bereich, der nicht mehr als 40 Vol.-% des Formkörpers ausmacht, mehr als 80 Gew.-% des Gesamtgehalts einer im Formkörper enthaltenen Aktivsubstanz (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthält.</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	Aserbaidshan	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						

Geschirrspülmittelformkörper mit Bleichaktivatoren

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Geschirrspülmitteltabletten, Waschmitteltabletten, Bleichmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihrer Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung, sowie geringer Bedarf an Verpackungsvolumina.

Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach eine unzureichende Lagerstabilität bezüglich empfindlicher Inhaltsstoffe (Bleiche, Parfum, Enzyme, Silberschutzmittel, Farbstoffe, Tenside), eine verringerte Leistung (besonders bei Anschmutzungen wie Tee, Milch, Stärke) im Vergleich zu vergleichbaren Mengen Aktivsubstanz in anderer Darbietungsform, in manchen Fällen verbesserungsfähige Schutz empfindlicher zu reinigender Materialien und verschlechterte Zerfalls- und Löseeigenschaften bei ihrer Anwendung auf.

Bei einigen Patentschriften des Standes der Technik sollen einige dieser Probleme vermeidlich gelöst sein.

Oft kann aber der Verbraucher diese dort beschriebenen Leistungsvorteile nicht nachvollziehen. Daher besteht ein wichtiges Problem für Anbieter von wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern darin Verbraucher zufriedenzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also leistungsstarke, leicht handhabbare wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, vor allem Geschirrspülmitteltabletten, Waschmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch mit hoher Lagerstabilität, geringem Verpackungsaufwand, gutem Duftprofil und definiertem

Löslichkeitsprofil bereitzustellen, welche vor allem eine hohe Kundenzufriedenheit bewirken.

Dies wurde überraschend durch einen Formkörper gelöst, bei dem ein Inhaltsstoff (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren überwiegend in einem definierten Bereich bereitgestellt wird, wobei dieser Bereich nicht mehr als 40 Vol-% des Formkörpers darstellt.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, einer Aktivsubstanz (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthalten ist.

Der Inhaltsstoff (I) kann dabei neben dem Mittel aus der Gruppe der Bleichaktivatoren zusätzlich noch Bleichmittel auf Sauerstoff oder Chlorbasis, ein Silberschutzmittel und/oder eine Soil-Release-Verbindung, ein Enzym, ein Tensid oder eine Komponente oder ein Compound zur Löslichkeitskontrolle sein. Der Inhaltsstoff (I) kann aber auch ein Gemisch mehrerer dieser Bestandteile sein.

Besonders bevorzugt ist es, wenn der Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus einer Komponente, bzw. einem Compound zur Löslichkeitskontrolle, neben dem Mittel aus der Gruppe der Bleichaktivatoren und mindestens einem weiteren Inhaltsstoff aus der Gruppe bestehend aus Bleichmittel und/oder Silberschutzmittel und/oder Soil-Release-Verbindung und/oder Enzym und/oder ein Tensid ist.

Entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Tablette können auch die Löslichkeit des Bereiches mit dem Inhaltsstoff (I), die Oberfläche und die Art der Verpressung und die Lagerstabilität haben.

Günstig ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls, wenn mindestens ein Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen

Inhaltsstoffes (I) vorliegt, der sich um mehr als 5 %, bevorzugt mehr als 10 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 25 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 % und äußerst bevorzugt mehr als 100 % schneller löst als der und/oder die restlichen Bereiche des Formkörpers.

Positiv ist ebenfalls wenn in einem Bereich mit nicht mehr als 40 % der Oberfläche, bevorzugt zwischen 5 und 30 %, besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 %, ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 Vol.-% des Formkörpers mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, die Gewichtszunahme des Bereichs mit nicht mehr als 40 % der Oberfläche enthaltend mehr als 80 Gew.-% eines Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn der Verlust an Aktivsubstanz (I) des Bereichs bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn das Absorptionsmaximum einer 1% igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders

bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen, bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

Gleichfalls positiv wirkt sich auf den erfindungsgemäßen Formkörper aus, wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

#### Löslichkeit:

Die Löslichkeit kann dabei durch Komponenten und/oder Compounds zur Löslichkeitsbeschleunigung (Sprengmittel) oder zur Löslichkeitsverzögerung beeinflusst werden.

Als Sprengmittel können alle im Stand der Technik bekannten Sprengmittel Verwendung finden. Besonders verwiesen wird auf Lehrbücher *Römpp* (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und *Voigt „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie“* (6. Auflage, 1987). Besonders geeignet sind Substanzen wie Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginat, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und andere; Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbonat sowie Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester.

Die internationale Patentanmeldung **WO-A-96/06156** gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektite genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallhilfsmittel aufgeführt.

In den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 466 485**, **EP-A-0 522 766**, **EP-A-0 711 827**, **EP-A-0 711 828** und **EP-A-0 716 144** wird die Herstellung von reinigungsaktiven

Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpf zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden.

Besonders verwiesen wird auf die nicht vorveröffentlichte **DE 197 10 254**, die Sprengmittel beschreibt, deren Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise darunter, an Staubanteilen vorliegen und insgesamt (einschließlich der eventuell vorhandenen Staubanteile) weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind. Vorteilhafterweise weisen dabei mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm auf. Diese Sprengmittel sind für die vorliegende Erfindung besonders geeignet. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden auch in der deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren 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.

Ebenfalls geeignet sind Mittel aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate. Ist ein Sprengmittel im Formkörper enthalten, so ist die Auflösezeit des gesamten Formkörpers bevorzugt kürzer als die Dauer des Hauptspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine, also kürzer als 40 min, besonders bevorzugt kürzer als 30 min, ganz besonders bevorzugt kürzer als 20 min und äußerst bevorzugt kürzer als 10 min.

Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn der erfindungsgemäß schneller lösliche Bereich zumindest ein Acidifizierungsmittel enthält. Als Acidifizierungsmittel sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen im schneller löslichen Bereich als Acidifizierungsmittel ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden, wobei der Einsatz von Citronensäure besonders bevorzugt ist. Die genannten Acidifizierungsmittel sind vorzugsweise entweder alleinige Komponenten I oder zumindest Bestandteil derselben. Es ist also im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn sich mindestens 80



Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge des im Formkörper enthaltenen Acidifizierungsmittels im schneller löslichen Bereich befinden.

Zusätzlich zum Acidifizierungsmittel kann der schneller lösliche Bereich in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weitere Inhaltsstoffe enthalten, für welche vorteilhafterweise ebenfalls das für den Inhaltsstoff I geltende Kriterium anzuwenden ist, d.h., daß auch von diesen Inhaltsstoffen mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge des insgesamt im Formkörper enthaltenen Inhaltsstoffs in dem schneller löslichen Bereich befinden. Weitere Inhaltsstoffe sind – wie bereits oben erwähnt – beispielsweise Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, deren Einsatz in Kombination mit Acidifizierungsmittel zu einer Gasfreisetzung bei Kontakt mit Wasser führt, welche die Auflösezeiten weiter verringert. Solche ein Brausesystem kann mit einem Überschuß an Acidifizierungsmittel formuliert werden, wodurch ein saurer Vorspülgang ermöglicht wird, es können aber auch weitere Inhaltsstoffe in den schneller löslichen Bereich inkorporiert werden, so daß das Brausesystem die weiteren Inhaltsstoffe schneller freisetzt. Werden Brausesysteme eingesetzt, so liegt die Lösezeit des schneller löslichen Bereichs bevorzugt noch unter den oben genannten Werten, d.h. unter 10 min, vorzugsweise unter 5 min und insbesondere unter 2 min. Solche schnelllöslichen Bereiche können deutliche Vorteile für die Reinigungsleistung bringen.

Als Material zur Löseverzögerung sind in der Regel Paraffine und/oder Microwachse und/oder der hochmolekularen Polyethylenglycole üblich, die im Stand der Technik ausführlich beschrieben sind. Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift **DE 197 27 073** erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

Ist eine Komponente zur Löseverzögerung enthalten, so ist in einer bevorzugten Ausführungsform die Auflösezeit des gesamten Formkörpers in 20 °C kaltem Wasser länger als der Vorspülgang einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, also länger als 5

min, bevorzugt länger als 10 min. In solchen Fällen kann ein kleinerer Bereich des Formkörpers löseverzögert sein, so daß der Großteil des Formkörpers den schneller löslichen Bereich ausmacht. Durch solche Maßnahmen zur Löseverzögerung können bestimmte Inhaltsstoffe beispielsweise erst im Klarspülgang freigesetzt werden, wodurch weitere Vorteile in der Reinigungsleistung erzielbar sind.

Anstelle einer Komponente zur Löseverzögerung kann aber auch eine Komponente zur Lösebeschleunigung eingesetzt werden. Vorzugsweise stammen solche Komponenten aus der Gruppe der Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 4000, vorzugsweise zwischen 1500 und 3000.

#### Allgemeine Darbietungsformen:

Für die Raumform des Formkörpers eignen sich alle möglichen dreidimensionalen Körper, wie sie u.a. in den Patentschriften zum Stand der Technik und den Standardwerken der Fachliteratur (z.B.: Riedel, "Die Tablette") aber auch in den Patentschriften des Standes der Technik aufgezählt sind. Der Bereich in dem der Inhaltsstoff (I) enthalten ist, ist ebenfalls nicht an eine spezifische Raumform gebunden. Bevorzugt aus praktischen Gründen ist allerdings eine Ausdehnung in einer Raumrichtung von mehr als 5 mm.

#### Spezifische Darbietungsformen:

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper bekannter Bauart bereitgestellt.

Dazu zählen insbesondere zylinderförmige Tabletten wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 5 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 28 mm. Besonders günstig haben sich Formkörper mit einem Durchmesser von jeweils 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, und 39 mm erwiesen. Die Höhe beträgt in besonderen Ausgestaltungsformen 24, 25, 26, 27 oder 28 mm.

Aber auch quadratische, rechteckige, trapezförmige, ovale und unregelmäßig geformte Grundflächen lassen sich bevorzugt einsetzen. Die Kantenlängen liegen dabei bevorzugt zwischen 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm.

Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbesondere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 20 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von  $1 \text{ kg/dm}^3$ , vorzugsweise von 1,1 bis  $1,4 \text{ kg/dm}^3$  auf.

Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers bis auf den Bereich mit Inhaltsstoff (I) in der Weise homogen verteilt sind, daß mit dem bloßen Auge keine unterschiedlichen Inhaltsstoffe und/oder Wirkstoffe wahrzunehmen sind. Dabei kann natürlich der Kornaufbau der eingesetzten Feststoffe noch zu erkennen sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) nur noch ein weiterer Bereich (Phase) vorhanden,

Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung der neben dem Inhaltsstoff (I) vorhandenen Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können in einem einfachen Fall beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe unterschiedliche Farben aufweisen und/oder eine unterschiedliche Duftkomponente tragen.

Ein weiterer Fall der erfindungsgemäß zu den nicht einheitlichen (heterogenen) Formkörpern zu zählen ist, umfaßt eine Ausgestaltungsform, bei der ein Formkörper verpreßt wird, der neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) mehrere Schichten (Phasen), also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es z. B. möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen und/oder unterschiedliche Inhaltsstoffe tragen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich diese zu trennen. Soll in einer Maschine eine definierte Abfolge von Reinigungsbedingungen geschaffen werden, so ist es möglich, die eine (oder

mehrere) Komponente(n) in einer (oder der) schneller zerfallenden und/oder schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere(n) Komponente(n) in einer (oder der) langsamer zerfallende(n) Schicht einzuarbeiten, so daß eine Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abreagiert hat, wenn eine weitere in Lösung geht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) noch zwei weitere Phasen vorhanden sind. Besonders günstig ist es, wenn die Volumenverhältnisse der beiden weiteren Phasen zwischen 10:1 und 1:10, bevorzugt zwischen 5:1 und 1:5, besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 1:2 liegen.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß drei oder mehr weitere Phasen vorhanden sind.

Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige und/oder teilweise Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung und/oder Verzögerung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hüllenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette / einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß bei den erfindungsgemäßen Formkörpern keine unerwünschten Wechselwirkungen zu befürchten wären.

Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfumkomponente zusammen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die

Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamttensidgemisches konfektioniert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt nach den gängigen Verfahren der Formkörperherstellung.

Bei einigen Ausführungsformen hat es sich als besonders günstig erwiesen den Bereich mit dem oder den Inhaltsstoffen (I) in Form einer Flüssigkeit (ganz allgemein durch Lösung und/oder Schmelze) gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen in eine vorgefertigte Aussparung der umgebenden Inhaltsstoffe einzufüllen und dann durch übliche technische Maßnahmen diesen Bereich erstarren zu lassen (ganz allgemein durch Trocknung und/oder Kühlung). Dabei hat sich eine Viskosität von mehr als 1500 mPas, bevorzugt mehr als 2000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 15000 mPas, ganz besonders bevorzugt zwischen 2500 und 7000 mPas und äußerst bevorzugt zwischen 3000 und 4000 mPas besonders bewährt.

Besonders wirksam hat sich die Kombination des Wirkstoffes (I) mit schmelzbaren Trägersubstanzen erwiesen. Dazu zählen prinzipiell alle Substanzen mit einem Erstarrungspunkt bei oder besonders oberhalb Raumtemperatur.

Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei nichtionische Tenside (Dehypon® LT 104, Dehypon® LS 54, Dehydol® LS 30, Lutensol® AT 80),

Polyethylenglycole mit unterschiedlichen Molekulargewichten (PEG 400, 12000), Seifen (Lorol® C 16), Stearate (Cutina® GMS), aber auch verdickte Natronlauge und schmelzbare Salze, wie Natriumcarbonat - Decahydrat. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Inhaltsstoffe sind anhand von Versuchen für den Fachmann nachzuvollziehen.

Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift **DE 197 27 073** erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

Bei anderen Ausführungsformen werden Teile des Formkörpers und/oder Komponenten des Formkörpers durch Bestrahlung mit Mikrowellen behandelt, um Festigkeit, Feuchtigkeitsgehalt und Löslichkeit positiv zu beeinflussen.

Aber auch ein einfaches Verpressen der Bestandteile ist möglich. Dabei können neben Pulvern und Granulaten auch Microtabs und Formkörper kleinerer Dimensionen als der endgültige Formkörper Verwendung finden.

#### Spezifische Inhaltsstoffe:

Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Bleichaktivatoren. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetyl-ethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder

Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0 525 239** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 769** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 44 43 177** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0 446 982** und **EP 0 453 003** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 195 29 905** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 20 267** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 195 36 082** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 20 411** bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-

Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 44 16 438** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0 272 030** beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0 693 550** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0 392 592** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0 443 651** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0 458 397**, **EP 0 458 398**, **EP 0 549 271**, **EP 0 549 272**, **EP 0 544 490** und **EP 0 544 519** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 13 103** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), MMA, vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil-Release-Verbindungen").



Zu den erfindungsgemäß verwendeten Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie sie z. B. aus den folgenden Druckschriften bekannt sind:

In der **EP-A-0 167 382**, **EP-A-0 342 997** sowie **DE-OS-26 16 404** werden Reinigungsmitteln kationische Polymere zugesetzt, um so eine möglichst streifenfreie Reinigung der Oberflächen zu erreichen.

In der **EP-A-0 167 382** werden flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die als Verdickungsmittel kationische Polymere enthalten können. Als besonders geeignete kationische Polymere werden Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid beschrieben.

In der **EP-A-0 342 997** werden Allzweckreiniger beschrieben, die kationische Polymere enthalten können, wobei insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen eingesetzt werden.

In der **DE-OS-26 16 404** werden Reinigungsmittel für Glas beschrieben, die kationische Cellulosederivate enthalten. Der Zusatz der kationischen Cellulosederivate in den Mitteln ein besseres Abfließen des Wassers, um streifenfrei gereinigtes Glas zu erhalten.

In der **EP-A-0 467 472** werden z. B. Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die als Soil-Release-Polymere kationische Homo- und/oder Copolymere enthalten. Diese Polymere besitzen als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen. Diese Verbindungen werden eingesetzt, um die Oberflächen derart auszustatten, daß beim nächsten Reinigungsvorgang sich die Anschmutzungen leichter ablösen lassen.

Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen.

Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobisierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

Erfindungsgemäß können dem Reinigungsmittel zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderer Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Sauerstoffbleichmittel, bevorzugt die Alkalimetallperborate und ihre Hydrate und die Alkalimetallpercarbonate, wobei im Rahmen der Erfindung bevorzugt Natriumperborat, als Mono - oder Tetrahydrat, oder Natriumpercarbonat und deren Hydrate Verwendung finden. Ebenfalls einsetzbar sind die Persulfate.

Typische Sauerstoffbleichmittel sind aber auch die organischen Persäuren. Zu den bevorzugt verwendeten organischen Persäuren, zählt vor allem die ausgezeichnet wirksame Phthalimidoperoxycaprinsäure, aber auch alle anderen bekannten Persäuren sind prinzipiell verwendbar.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können als Inhaltsstoff (I) zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der **DE 43 25 922**, der **DE 41 28 672** oder der **DE 43 38 724** beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und

der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

#### Weitere Inhaltsstoffe:

In den erfindungsgemäßen Formkörpern können alle vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe (I) auch die Funktion von weiteren Inhaltsstoffen einnehmen, sollte die Bedingung des erfindungsgemäßen Bereiches von anderen Inhaltsstoffen erfüllt werden.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

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

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

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

Als Tenside kommen prinzipiell alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind die nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside, aber auch andere schwachschäumende Tenside kommen in Frage. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten, die Alkylpolyglycoside und die Alkylpolyglucamide.

Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ , bevorzugt zwischen  $C_{12}$  und  $C_{16}$ , wie z. B.  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ -,  $C_{15}$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{17}$ - und  $C_{18}$ -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im

Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in *SÖFW-Journal*, **119**, (1993), **794-808** beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub> im Fettsäurerest.

Die Bereiche des Formkörpers können gefärbt sein. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn in dem Formkörper eine oder mehrere oder alle Bereiche des Formkörpers unterschiedlich gefärbt sind. In einer speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Rot. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Grün. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Gelb. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe eine Mischung verschiedener Farben ist.

Die Lagerstabilität des Formkörpers ist besonders wichtig. Dabei ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die Gewichtszunahme des Bereichs dem Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn der Verlust an Aktivsubstanz des Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn das Absorptionsmaximum einer 1% igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen, bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

**Beispiele**

Die folgenden Rezepturen wurden gemischt und zu Formkörpern verpreßt. Die in Klammern angegebenen Inhaltsstoffe sind beispielhaft für die Substanzklasse können aber durch andere in der Anmeldung aufgezählte Substanzen ersetzt werden. Die Rahmenrezepturen stellen bevorzugte Bereiche der Erfindung dar.

Bei der Messung der Wirksamkeit wurde der jeweils ausgewählte Inhaltsstoff (I) in den erfindungsgemäßen Bereich überführt. In dem anderen Bereich (den anderen Bereichen) wurde er erfindungsgemäß reduziert, bzw. ganz weggelassen, bevor die Untersuchungen durchgeführt wurden.

Eine mögliche Rahmenrezeptur (Ra) und Versuchsrezepturen (Va) (Angaben in Gew.-%):

Inhaltsstoff	Ra	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	54,8	56,4	30,5	43	48	48	47
Natriumcarbonat	5-25	15,9	13,2	21,5	7	20	12	24
Natriumdisilikat	0-40	7,3	7,5	33,7	20	3	14	
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2			1		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				0
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	9,0	9,0	6,7	15	10	12	9
Bleichaktivator (TAED) (Co-pentammin-Cl)	0-5	2,1	2,1		3	2	1	1,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	3	3	3	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2	2	3	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		2			1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	2	4	3	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,3	0,2		0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10					6		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0				3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	1	0,4	1	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	0,7	0,4		1,5

Das Buildersystem der obigen Rahmenrezeptur kann auch folgendermaßen zusammengesetzt werden (alle anderen Inhaltsstoffe gleich, wie bei a).

Inhaltsstoff	Rb	Vb1	Vb2	Vb3	Vb4	Vb5	Vb6	Vb7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	59	56	53	48	48	48	47
Carbonat (Natriumcarbonat)	5-25	21,2	20,3	22,7	17	20	16	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		2	10	5	4		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rc	Vc1	Vc2	Vc3	Vc4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	15-35	30	21	35	40
Carbonat (Natriumcarbonat)	25-55	39	50	40	35
Natriumhydrogencarbonat	10-20	14	19	15	12
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	3	0		
Natriumdisilikat	0-10				
Natriumdisilikat	0-10	0	0	0	5
Bleiche (Natriumperborat)	2-10	7	8	5	5
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1	0	1	1
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	0	0	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2	1	1	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0	0,3	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	0		0
Parfum	0-1	0	0	0,7	0
Farbstoff	0-4	0,5	0	1	0



Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rd	Vd1	Vd2	Vd3	Vd4
Trinatriumcitrat	20-55	44	34	44	44
Natriumhydrogencarbonat	5-35	24	9	34	20
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-10	7			
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		6		
Natriumdisilikat	0-25		20		
Bleiche (Natriumperborat)	0-22	9	16	17	
Bleichaktivator (TAED)	0-25	3	1	0	20
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-5	2,5	3	1	5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-5	2	3	1	5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	1,5	2,3		2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5	1,7	2	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0,5		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	3	1,5		
Parfum	0-1	0,9	0,5	1	1
Farbstoff	0-4	0,1	1,5		2

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Re	Ve1	Ve2	Ve3	Ve4
Citrat (Trinatriumcitrat)	20-55	32	36	38	24
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	20-55	26	23	24	24
Carbonat (Natriumcarbonat)	1-15	11	10	11	15
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		5	1,5	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-25	3			6
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	16	3	12	9
Bleichaktivator (TAED)	0-5	0,5	5	2	3
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5		5	3	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5		5	0,5	2
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	2	2		2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	6	4	5	0,8
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5		2,8	2
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3			0,2	0,2
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10				
Parfum	0-1	1	1		1
Farbstoff	0-4	0	1		1

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rf	Vf1	Vf2	Vf3	Vf4
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	40-60	49	49	49	50
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-20		17	19	5
Polymer (Sokalan CP5)	0-15	2	4	1	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-30	24	6	5	10
Bleiche (Natriumperborat)	0-15	10	8	10	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1,5	2	3	2
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2	2	1,5	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	3,9	2	1,5	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-8	0,8	1	1	2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	0,2	4	3,7	5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-8	1,5	2	4	3
Silberschutz (Benzotriazol)	0-5	0,1	0,5	0,3	0,5
Parfum	0-2	1	0,5	0,5	0,5
Farbstoff	0-4	3	2	0,5	1

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rg	Vg1	Vg2	Vg3	Vg4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	55,7	59,6	46,5	47
Natriumdisilikat	5-40	22,3	17,5	39,2	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8	
Natriumhydrogencarbonat	0-10				
Bleiche (Natriumperborat)	2-20	10	10	6,7	10
Bleichaktivator (Co-Katalysator)	0-2	1,1	1,1		0,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10				
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0	3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	1,5

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rh	Vh1	Vh2	Vh3	Vh4	Vh5	Vh6	Vh7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	40	40	40	45	45	50	35
Natriummetasilikat (5-Hydrat)	5-45	45	10	40	10	30	20	35
Natriummetasilikat (0-Hydrat)	5-40	10	10	8	10	8	5	10
Natriumdisilikat	0-40	0	30	0	15	10	5	0
Paraffinöl	0-10	4	5	5	5	6	5	0
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	0,5-10	1	2	2	3	1	5	5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5			1	2		2	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5			1	2		2	2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5		2	2	2		2	3
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10		1		4		2	4
Parfum	0-1		0,3	0,3	1		1	0,5
Farbstoff	0-4		0,7	0,7	1		1	2,5

Eine weitere Rahmenrezeptur (R) (Gew.-%) und Versuchsrezepturen (V) wurden geprüft:

Inhaltsstoff	Ri1	Vi1	Vi2	Vi3
Natriumcarbonat	35-55	43,5	45	55
Natriumhydrogencarbonat	15-35	15	25	34
Polymer (Sokalan CP5)	3-10	5	3	0
Natriummetasilikat	0-10	3	2	0
Bleiche (Natriumperborat)	5-12	6	10	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1	2	0
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	1	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	1	0,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	2	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	1	2	1
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-5		3	
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	1	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	2	0
Parfum	0-1	0	1	0
Farbstoff	0-4	1	1	1

Sollten in einem erfindungsgemäßen Formkörper mehrere Phasen enthalten sein, so kann jede Rezeptur auch die Bestandteile einer einzelnen Phase sein, d.h. die Anteile beziehen sich dann nicht wie üblich auf die Gesamtrezeptur, sondern auf die Zusammensetzung der einzelnen Phase.

In jedem der Rezepturen können natürlich auch noch andere in MGSM übliche Inhaltsstoffe (z. B. Füllstoffe, Konservierungsmittel, u.ä.) in äußerst geringen Mengen enthalten sein, wobei die anderen Bestandteile anteilig entsprechend zu variieren sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper benutzt Schritte, die dem Wissen des Fachmanns auf diesem Gebiet in anderem Zusammenhang bekannt sind. Eine bevorzugte Ausgestaltungform des Formkörpers des ersten Anspruchs enthält eine Mulde in einer Tablette, wobei diese Mulde den Inhaltsstoff (I) (Bleichaktivator) beinhaltet. Die Herstellung geschieht in einem bevorzugten Fall so, daß man eine Vertiefung in einen Formkörper prägt und diese Vertiefung befüllt. Die Prägung kann auf einer

Rundläuferpresse der Fa. Korsch erfolgen. Im vorliegenden Fall wurde eine Tablettenpresse der Fa. Fette eingesetzt. Eine runde Tablettenform (26 X 36 mm) wurde gewählt und mit einem Stempel 5 mm tief auf einer Seite geprägt, wobei die Grundfläche so gewählt war, daß ein Volumen von 1 ml eingefüllt werden konnte und die Tablette hinterher wieder eine glatte Oberfläche besaß.

Danach wurde ein flüssiges Gemisch aus Paraffin und einem Wirkstoff (I) eingefüllt und erkalten gelassen. Diese Abkühlung kann durch gängige apparative Methoden unterstützt werden.

Wie bereits erwähnt wurde der Inhaltsstoff (I) erfindungsgemäß in der entsprechenden Rezeptur, die den eingefüllten Bereich umgibt, zuvor in der Menge reduziert und in den vorliegenden Beispielen und Untersuchungen in den umgebenden Bereichen weggelassen.

In Vergleichsversuchen mit homogenen (nichterfindungsgemäßer Inhaltsstoff (I)) und einigen handelsüblichen Tabletten erwiesen sich die erfindungsgemäßen Tabletten als überlegen.

Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln am Beispiel der Lagerstabilität geprüft.

Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln aber auch am Beispiel der Reinigung von Enzym-relevanten Anschmutzungen geprüft.

Zusätzlich wurden die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel durch technisch ungeschulte Personen unter praxisrelevanten Bedingungen im Vergleich zu homogenen Tabletten überprüft. Dabei wurde außer Hinweisen für die Dosierung und allgemeinen Sicherheitshinweisen kein Einfluß auf die Handhabung der Mittel durch den Personenkreis in handelsüblichen Geschirrspülmaschinen genommen. Dieser Vergleichsversuch fiel besonders gut aus. Hier wurden die Reinigungsergebnisse als besonders günstig bewertet.

Die Ergebnisse mit einem Bleichaktivator als Wirkstoff (I) wurden in einem herkömmlichen 55 °C Spülprogramm erzielt.

In einer Mischung gemäß der Rezeptur Ra, bzw. Va1 wurden unabhängig voneinander bis zu 20 Gew.-% und in einem Fall n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) in einem anderen Fall TAED als Bleichaktivatorkomponente eingesetzt.

In einem weiteren Waschversuch wurden Proben (gemäß Ra), die geringe Mengen Metallkatalysatoren 0,25 Gew.-% (jeweils mehrere verschiedene Mn-Katalysatoren, besonders aber Cobaltkatalysator, spezifisch den Cobaltpentamminchloro-Komplex) enthielten einmal in homogener Verteilung in der Tablette und einmal gemäß Anspruch 1 eingesetzt, so daß die Aktivatorkomponente weitgehend von anderen (besonders enzymhaltigen Komponenten und bleichmittelhaltigen Komponenten) getrennt war. Die Lagerstabilität nach zwei Wochen war im Falle der homogenen Tablette deutlich schlechter, so daß nur ein wenig zufriedenstellender Reinigungseffekt an Milch und stärkerrelevanten Anschmutzungen festzustellen war. Aber auch die Reinigungsleistung an Tee war bei der erfindungsgemäßen Ausgestaltung besser

Dies gilt für die ganz normale Konfektionierung der Bleichaktivatorkomponente im Bereich (I), der im vorliegenden Fall eine Mulde darstellte.

Noch deutlicher wird der Effekt bei der Nutzung eines Gemisches aus Aktivatorkomponente und Paraffin in einem Standardprogramm bei 55 °C. Die Reinigungsergebnisse waren schon direkt nach der Produktion besser. Der Effekt verstärkte sich bei Lagerung. Besonders Tee zeigt hier Verbesserungen, aber auch bei Milch, angebranntem Fleisch, eingebranntem Fleisch, Ei und Stärkemischungen zeigten sich bessere Reinigungsleistungen als bei Formkörpern ohne Bereich (I), homogen verteilter Komponente (I) und handelsüblichen Reinigern.

Der Effekt war bereits bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 40-44°C zu sehen. Ausgeprägter ist der Effekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 46-48°C. Auch stark zu sehen ist der Reinigungseffekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 57-60 °C.

Aber auch Mischungen mit Bleichaktivatorkomponente und Sprengmittel (Cellulosebasis) zeigten erfindungsgemäß bessere Ergebnisse als homogene Tabletten.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die erfindungsgemäßen Mittel üblichen Geschirrspülmitteltabletten überlegen sind.



In weiteren Beispielen wurden Schmelzdispersionen von n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) in leicht löslichen Hüllsubstanzen hergestellt, die die positiven Effekte bei beschleunigter Freisetzung belegen.

Hierbei wurden durch Verpressen mit einem Preßstempel, der einen Zapfen aufwies, Muldenformkörper (Gewicht: 24 g) hergestellt. Die Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch) und damit der Muldenformkörper zeigt die nachstehende Tabelle 1:

**Tabelle 1:** Zusammensetzung des Vorgemischs (Gew.-%):

	<b>Vorgemisch</b>
Natriumcarbonat	24,8
Natriumtripolyphosphat	62,6
Natriumperborat	7,5
Tetraacetylenhendiämin	1,1
Benzotriazol	0,7
C <sub>12</sub> -Fettalkohol mit 3 EO	1,9
Farbstoff	0,1
Enzyme	0,7
Parfüm	0,1
Silikonöl	0,5

Durch Erhitzen des jeweiligen Hüllmaterials und Einrühren der Aktivsubstanz (MMA) wurden Schmelzdispersionen SDE 1 bis 5 hergestellt, deren Zusammensetzung (Gew.-%, bezogen auf die Schmelze) in der nachstehenden Tabelle angegeben ist:

	SDE 1	SDE 2	SDE 3	SDE 4	SDE 5
Sokalan <sup>®</sup> -BM 1*	44,0	50,0	60,0	60,0	60,0
PEG 1550 (Smp. 45–50 °C)	44,0	50,0	40,0	-	-
PEG 3000 (Smp. 50–56 °C)	-	-	-	40,0	-
PEG 4000	-	-	-	-	40,0
Citronensäure	4,8	-	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	7,2	-	-	-	-

\* n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), ca. 50% auf Träger (BASF)

Die Schmelzdispersionen wurden in der vorstehend genannten Weise in die Formkörper eingefüllt und erkalten gelassen. Hierbei wiesen die Formkörper vor dem Befüllen ein Gewicht von 24 g auf und wurden mit jeweils 1,3 g der Schmelzdispersion befüllt. Die Reinigungsleistung der mit den Schmelzdispersionen SDE 1 bis SDE 5 befüllten Formkörper E1 bis E5 wurde an Teeverschmutzungen getestet. Hierzu wurde gemäß (1) eine Teeanschmutzung hergestellt und die verschmutzten Tassen in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine gereinigt:

#### (1) Herstellung der Teeanschmutzung

In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser (16°d) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.

60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei 70°C in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

#### (2) Versuchsergebnisse

Die Reinigungsleistung der Mittel auf die Teeanschmutzung gemäß Vorschrift unter (1) wurde visuell von Fachleuten durchgeführt und benotet, wobei auf einer Skala von 0-10

die Note "0" keine Reinigung bedeutet und "10" restlose Entfernung der Flecken bedeutet.

Die Teenoten wurden sowohl für Waschbedingungen 55 °C / 16 °d Wasserhärte im Hauptspülgang gemessen (d. h. "harte Bedingungen") als auch für 55 °C/ 3 °d Wasserhärte. Als Spülmaschine wurde eine Miele G 590 mit Universalprogramm benutzt. Die nachstehende Tabelle die erzielte Teereinigung der Mittel E1 bis E5 im Vergleich zu einem unbefüllten Formkörper V

	V	E4	E5	E6	E7	E8
Teenote 3 °d	7,0	10,0	9,5	9,7	9,0	8,0
Teenote 16 °d	4,7	7,0	6,8	8,0	7,5	5,7

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formkörper E1 bis E5 dem Vergleichsformkörper V bei der Teereinigung weit überlegen sind.

## Patentansprüche:

1. Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, einer Aktivsubstanz (I) mit einem Bestandteil aus der Gruppe der Bleichaktivatoren enthalten ist.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich zwischen 1 und 30 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 20 Vol.-% des Formkörpers mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus Bleichaktivator und/oder Bleichmittel aus der Gruppe der Chlor- und/oder Sauerstoffbleichmittel und/oder Silberschutzmittel und/oder Enzym und/oder Soil-Release-Verbindung und/oder einer Komponente zur Löslichkeitskontrolle und/oder weiteren Inhaltsstoffen ist.
4. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid enthalten ist.
5. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhaltsstoff (I) mindestens eine Bleichaktivator-Verbindung und mindestens eine schmelzbare Komponente zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, der Paraffine, der Mikrowachse und/oder der höhermolekularen Polyethylenglycole enthält.
6. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenhydriamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), MMA und/oder der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-

Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten ist

7. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein oder mehrere Builder aus der Gruppe der Gluconate, der niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, der homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, der Carbonate, Phosphate und Silikate, bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt wird.
8. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat beinhaltet.
9. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat beinhaltet.
10. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, bevorzugt der schwachschäumenden nichtionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt der alkoxylierten und/oder propoxylierten Fettalkohole, der Alkylpolyglycoside, der Alkylpolyglucamide und/oder Gemische der vorstehenden Tenside.
11. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe enthalten ist.
12. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberschutzmittel Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol enthalten ist.
13. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallsalze ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder

Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats.

14. Formkörper nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, der Mikrowachse und der hochmolekularen Polyethylenglykole enthalten sind.
15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers länger ist, als die Dauer des Vorspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
16. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate enthalten sind.
17. Formkörper nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers kürzer ist, als die Dauer des Hauptspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
18. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfumkomponente zusammen konfektioniert wird.
19. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird.
20. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird.
21. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird.

22. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel konfektioniert wird.
23. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird.
24. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamttensidgemisches konfektioniert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07151

## 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	WO 97 03177 A (BENCKISER) 30 January 1997 see claims ---	1,4,6,7, 10-12
X	GB 911 204 A (UNILEVER) 21 November 1962 see claims ---	1,4,6,7
A	WO 95 20030 A (UNILEVER ) 27 July 1995 see claims 1-16,27-34; examples 4A,,4B ---	1-24
A	DE 43 15 048 A (HENKEL KGAA) 6 October 1994 see the whole document -----	1-24

☐ 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

26 April 1999

Date of mailing of the international search report

07/05/1999

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

Grittern, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9703177 A	30-01-1997	AU 6413096 A CA 2226143 A EP 0842257 A	10-02-1997 30-01-1997 20-05-1998
GB 911204 A		FR 1304079 A US 3185649 A	23-01-1963 25-05-1965
WO 9520030 A	27-07-1995	AU 702040 B AU 1575695 A BR 9506561 A CA 2180433 A DE 69502701 D DE 69502701 T EP 0741776 A ES 2118561 T ZA 9500587 A	11-02-1999 08-08-1995 28-10-1997 27-07-1995 02-07-1998 26-11-1998 13-11-1996 16-09-1998 25-07-1996
DE 4315048 A	06-10-1994	AT 160169 T CZ 9502531 A DE 59404581 D WO 9423011 A EP 0692020 A ES 2110742 T HU 72020 A PL 310951 A US 5691293 A	15-11-1997 15-05-1996 18-12-1997 13-10-1994 17-01-1996 16-02-1998 28-03-1996 08-01-1996 25-11-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07151

**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 <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 03177 A (BENCKISER) 30. Januar 1997 siehe Ansprüche ---	1,4,6,7, 10-12
X	GB 911 204 A (UNILEVER) 21. November 1962 siehe Ansprüche ---	1,4,6,7
A	WO 95 20030 A (UNILEVER) 27. Juli 1995 siehe Ansprüche 1-16,27-34; Beispiele 4A,,4B ---	1-24
A	DE 43 15 048 A (HENKEL KGAA) 6. Oktober 1994 siehe das ganze Dokument -----	1-24

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1999

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

Grittern, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9703177 A	30-01-1997	AU 6413096 A	10-02-1997
		CA 2226143 A	30-01-1997
		EP 0842257 A	20-05-1998
<hr/>			
GB 911204 A		FR 1304079 A	23-01-1963
		US 3185649 A	25-05-1965
<hr/>			
WO 9520030 A	27-07-1995	AU 702040 B	11-02-1999
		AU 1575695 A	08-08-1995
		BR 9506561 A	28-10-1997
		CA 2180433 A	27-07-1995
		DE 69502701 D	02-07-1998
		DE 69502701 T	26-11-1998
		EP 0741776 A	13-11-1996
		ES 2118561 T	16-09-1998
		ZA 9500587 A	25-07-1996
<hr/>			
DE 4315048 A	06-10-1994	AT 160169 T	15-11-1997
		CZ 9502531 A	15-05-1996
		DE 59404581 D	18-12-1997
		WO 9423011 A	13-10-1994
		EP 0692020 A	17-01-1996
		ES 2110742 T	16-02-1998
		HU 72020 A	28-03-1996
		PL 310951 A	08-01-1996
		US 5691293 A	25-11-1997
<hr/>			