



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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/00, 3/37, 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/00419 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1993 (07.01.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01387 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1992 (19.06.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 21 307.6 27. Juni 1991 (27.06.91) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: KRUSE, Hans ; Am Hallenbad 44, D-4052 Korschenbroich (DE). JACOBS, Jochen ; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef ; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). HÄRER, Jürgen ; Johannes-Hesse-Straße 3, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CLEAING-AGENT TABLETS FOR MACHINE DISHWASHING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINIGUNGSMITTELTABLETTE FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRPÜLEN

(57) Abstract

Disclosed is a method of producing phosphate-free and metasilicate-free low-alkali cleaning-agent tablets for machine dishwashing, the tablets consisting of solid alkali salts of at least one homopolymer or copolymer of (meth)acrylic acid, which may be in the form of granules, builders, low-foam surfactants, bleaching agents and, optionally, enzymes, bleach activators, fragrances and colourings. In this method, the sodium carbonate acting as one of the builders is used in anhydrous form. It indergoes mixing, either alone or together with the other builders and the solid alkali salt of (meth)acrylic acid, with the quantity of water necessary for partial hydration of the anhydrous carbonate, i.e. approximately 5 to 40 % by weight. The remaining components of the mixture are then added and the mixture compressed into tablet form.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung phosphat- und metasilikatfreier niederalkalischer Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen aus festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren oder copolymeren (Meth)Acrylsäure, bzw. in Granulatform, Gerüstsubstanzen, schaumarmen Tensiden, Bleichmitteln und gegebenenfalls Enzymen, Bleichaktivatoren, Duft- und Farbstoffen, wobei das als Teil der Gerüstsubstanzen dienende Natriumcarbonat in wasserfreier Form eingesetzt und zunächst in einem Mischgang bzw. allein oder mit den anderen Gerüstsubstanzen und dem festen Alkalisalz der (Meth)Acrylsäure zusammen mit einer für die Teilhydratisierung des wasserfreien Carbonats erforderlichen Menge Wasser von etwa 5 - 40 Gew.-% vermischt, die restlichen Bestandteile der Mischung anschließend zugefügt werden und das Gemisch verpreßt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolci
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen

Maschinelles Geschirrspülen besteht im allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem Reinigungsgang, einem oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt für das maschinelle Spülen sowohl im Haushalt als auch im Gewerbe.

Bisher ist es überwiegend üblich, in Haushaltsgeschirrspülmaschinen, im folgenden als HGSM bezeichnet, das Reinigungsmittel in einem Dosierkästchen zu bevorraten, das sich meist in der Tür der Maschine befindet und sich zu Beginn des Reinigungsganges automatisch öffnet. Der zuvor ablaufende Vorspülgang wird dabei ohne Wirksubstanz, also ausschließlich mit dem zulaufenden Leitungswasser betrieben.

Bei einer gewerblichen Geschirrspülmaschine, im folgenden als GGSM bezeichnet, entspricht die sogenannte Vorabräumzone im Prinzip dem Vorspülgang einer HGSM. Beim maschinellen Spülen in Großküchen wird das der Reinigungszone zudosierte Reinigungsmittel durch Überlauf schon in der Vorabräumzone zur unterstützenden Reinigung der anhaftenden Speisereste eingesetzt. Es gibt zwar auch GGSM, bei denen die Vorabräumzone nur mit Frischwasser betrieben wird, eine Vorabräumzone mit Reinigungsmittelzusatz ist aber effektiver als eine Vorabräumung allein mit Frischwasser.

Man hat das Wirkungsprinzip der Vorabräumzonenreinigung von GGSM auch schon auf HGSM übertragen und eine Zudosierung von Reinigungsmitteln bereits zum Vorspülgang ermöglicht, indem man die Dosierung von Reinigungsmitteln in Tablettenform vornahm und eine oder mehrere geeignete Tabletten

- 2 -

beispielsweise in einem freien Teil des Besteckkorbes, aber auch an anderer Stelle in der Maschine positionierte, wodurch sie sowohl im Vorspülgang als auch im eigentlichen Reinigungsgang, also bifunktionell, wirken konnten.

Der Einsatz solcher tablettenförmiger Reinigungsmittel ist beispielsweise in der DE-OS 35 41 145 beschrieben. Dabei handelt es sich um einheitlich zusammengesetzte Reinigungsmitteltabletten mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen, die übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitriphosphate, Aktivchlorverbindungen und Tablettierhilfsmittel enthalten, und bei denen die Alkalimetasilikate aus einem Gemisch aus "Natriummetasilikatnonahydrat" ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und wasserfreiem Natriummetasilikat und das Pentaalkalitriphosphat aus wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat : Natriummetasilikatnonahydrat zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1,5 liegt und das Gewichtsverhältnis von Pentanatriumtriphosphat zu Natriummetasilikat, jeweils wasserfrei, 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,7 beträgt.

Derartige Tabletten besitzen ein solches breites Löseprofil, daß sie bereits im Vorspülgang einer HGSM vom zulaufenden Leitungswasser zu mindestens 10 Gew.-% aufgelöst werden, dabei in der Spülflotte einen pH-Wert von mindestens 10,0 entwickeln und bei guter Warmwasserlöslichkeit zu noch mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, für den Reinigungsgang zu Verfügung stehen.

Unter Löseprofil wird das Gewichtsverhältnis von unter den Bedingungen des Vorspülganges von üblichen HGSM gelösten Anteilen der Tablette zur gesamten Tablette verstanden.

Die bekannten Tabletten enthalten jedoch noch Phosphate, die wie man weiß unerwünscht sind.

Es sind aber auch schon phosphatfreie Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen im Handel (z. B. Hui Spül-Tabs der Firma Roth

- 3 -

GmbH, Bad Ems), die im wesentlichen Silikate, nichtionische Tenside, organische Komplexbildner und Percarbonat enthalten. Bei einer Placierung dieser Tabletten innerhalb der Maschine (z. B. im Besteckkorb) lösen sie sich jedoch schon während des Vorspülganges weitestgehend bis vollständig auf, so daß im eigentlichen Reinigungsgang praktisch kein Reinigungsmittel mehr zur Verfügung steht. Darüber hinaus ist die Stabilität dieser Tabletten nicht befriedigend.

In der deutschen Patentanmeldung P 40 10 524.5 werden stabile, bifunktionelle, phosphatfreie Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an Silikat, schaumarmen nichtionischen Tensiden, organischen Komplexbildnern, Bleichmitteln und Wasser beschrieben, die organische Komplexbildner gemäß der deutschen Patentanmeldung P 39 37 469.6 in Form eines granularen, alkalischen Reinigungsadditivs, bestehend aus Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasser enthalten. Bei der Herstellung der Tabletten wurden die granularen alkalischen Reinigungsadditive mit den übrigen meist pulverförmigen Rezepturbestandteilen mechanisch gemischt und in an sich bekannter Weise verpreßt.

Der vorliegenden Erfindung lag nun einem Markttrend folgend die Aufgabe zugrunde, eine stabile, bifunktionelle, phosphat- und metasilikatfreie niederalkalische Reinigungsmitteltablette mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen herzustellen, die bereits im Vorspülgang einer HGSM vom zulaufenden Leitungswasser zu mindestens 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% aufgelöst wird, dabei in der Spülflotte einen pH-Wert von höchstens etwa 10,5 entwickelt und bei guter Warmwasserlöslichkeit zu noch mindestens 50 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% für den Reinigungsgang zur Verfügung steht.

Zur Herstellung der bekannten Reinigungsmitteltabletten wurden Pulvergemische verpreßt, die neben Hydratwasser enthaltendem Natriummetasilikatonahydrat noch wasserfreies Natriummetasilikat enthielten. Diese Kombination aus Wasser enthaltenden Substanzen und Substanzen, die Wasser aufnehmen können, führte zu einer Steigerung der Bruchstabilität der Tabletten bei Lagerung. Da die erfindungsgemäßen Tabletten wegen der geforderten

- 4 -

geringen Alkalität keinen der vorstehend genannten Rohstoffe enthalten können, sind sie nach dem Verpressen gemäß dem Stand der Technik aus Pulvergemischen oder auch Pulvergemischen mit granularem Anteil nicht bruchstabil genug.

Es wurde nun gefunden, daß man zu stabilen, bifunktionellen, phosphat- und metasilikatfreien, niederalkalischen Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Gerüstsubstanzen, schaumarmen Tensiden, Bleichmitteln, gegebenenfalls Enzymen, Bleichaktivatoren, Duft- und Farbstoffen kommt, wenn man das als Teil der Gerüstsubstanzen dienende Natriumcarbonat in wasserfreier Form einsetzt, es zunächst in einem Mischgang, vorzugsweise allein oder mit den anderen Gerüstsubstanzen und den festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure zusammen mit der für die Teilhydratisierung des wasserfreien Natriumcarbonats erforderlichen Menge Wasser von etwa 5-40, vorzugsweise etwa 7-20 Gew.-%, bezogen auf das als Gerüstsubstanz eingesetzte wasserfreie Natriumcarbonat, versetzt, anschließend die restlichen Stoffe der Mischung zufügt und das so erhaltene Gemisch auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt. Die erfindungsgemäß hergestellten lagerstabilen Tabletten besitzen eine hohe Bruchfestigkeit (größer 140 N bei einem Durchmesser von etwa 30 bis 40 mm und einer Dichte von etwa 1,4 bis 1,7 g/cm³), die bei Lagerung ebenfalls stabil bleiben und sich dabei innerhalb kurzer Zeit noch deutlich erhöhen kann.

Die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure können als handelsübliche Pulver bzw. Granulate oder als sogenanntes Reinigungsadditiv eingesetzt werden.

Das Reinigungsadditiv und seine Herstellung sowie seine Verwendung in Geschirrspülmitteln ist Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 39 37 469.6. Der Einsatz in Tabletten wird dort nicht genannt. Es besteht aus

(a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw.

- 5 -

copolymeren (Meth-)Acrylsäure,

- (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet) und
- (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser,

vorzugsweise

- (a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%,
- (b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%,
- (c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, und
- (d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% der genannten Verbindungen.

Die Komponente (a) besteht aus homopolymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. Geeignete Homopolymere sind Polymethacrylsäure und bevorzugt Polyacrylsäure, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Werden ausschließlich homopolymere Polyacrylsäuren (in Salzform) verwendet, beträgt deren Molekulargewicht im Interesse einer guten Rieselfähigkeit und Lagerbeständigkeit vorzugsweise 1 000 bis 80 000 (auf Säure bezogen).

Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und vorzugsweise Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihr Molekulargewicht, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000.

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische verschiedener Homo- und Copolymerer einsetzen, insbesondere Gemische aus homopolymerer Acrylsäure und den vorstehend beschriebenen Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Derartige Gemische, die sich durch günstige Korneigenschaften und hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen, können zum Beispiel aus 10 bis 50 Gew.-% homopolymerer Acrylsäure und 90 bis 50

- 6 -

Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren bestehen. In diesen Gemischen können auch hochpolymere Polyacrylsäuren mitverwendet werden, die bei alleinigem Einsatz etwas mehr zum Kleben bzw. Zerfließen der Körner neigen als niedermolekulare Polyacrylate.

Die Polycarboxylate werden als Pulver, vorzugsweise aber als Granulat eingesetzt. Zu den brauchbaren Polyacrylaten gehören beispielsweise die Sokalane^R CP 10, PA 10 und PM 10 der Firma BASF, Alcosperse^R der Firma Alco: Alcosperse^R 102, 104, 106, 404, 406), Acrysole^R der Firma Norsohaas: Acrysole^R A 1N, LMW 45 N, LMW 10 N, LMW 20 N, Degapas^R der Firma Degussa: Degapas^R 4104 N, Good-Rite^R der Firma Goodrich: Good-Rite^R K-XP 18, K 739 und K 7200 N. Auch Copolymere (Polyacrylsäure und Maleinsäure) können eingesetzt werden, beispielsweise Sokalane^R der Firma BASF: Sokalan^R CP 5, CP 7, Acrysole^R der Firma Norsohaas: Acrysol^R QR 1014 und SP 02N, Alcosperse^R der Firma Alco: Alcosperse^R 175. Das Natriumcarbonat (b) und das Natriumsulfat (c) werden in wasserfreier Form eingesetzt. Bei Anteilen an Natriumcarbonat von ca. 40 Gew.-% und mehr empfiehlt es sich, den Wassergehalt (d) der Additive auf weniger als 6 Gew.-% zu senken oder den Anteil an Natriumsulfat etwas höher zu wählen, beispielsweise im Bereich 8 bis 15 Gew.-%. Anteile an Natriumsulfat von über 10 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%, verbessern grundsätzlich die Korneigenschaften und die Lagerbeständigkeit der Additive. Andererseits ist Natriumsulfat bei der Anwendung der Additive unwirksamer Ballaststoff, weshalb sein Anteil möglichst gering sein sollte. Es ist sehr überraschend, daß bereits Anteile von 5 bis 6 Gew.-% (c) ausreichen, um Additive mit einem Gehalt von ca. 50 Gew.-% (a), ca. 40 Gew.-% (b) und ca. 4 Gew.-% (d) zu stabilisieren und gute Rieseigenschaften zu gewährleisten.

Weiterhin können die Reinigungsadditive noch Minderbestandteile wie Farbstoffe und Farbpigmente enthalten und einheitlich oder gesprenkelt angefärbt sein. Der Anteil derartiger Minderbestandteile liegt deutlich unter 1 Gew.-%.

Als Gerüstsubstanzen können neben den Alkalcarbonaten noch Natriumcitrate, Nitriilotriacetat, Phosphonate und Alkalidisilikate dienen. Sie binden

- 7 -

zusammen mit dem polycarboxylathaltigen Reinigungsadditivanteil durch Komplexbildung bzw. Dispergierung Härtebildner wie Calcium- und Magnesiumionen aus dem Wasser bzw. aus den Speiseresten, und sie verhindern damit die Bildung von Kalkbelägen in der Spülmaschine und auf dem Geschirr. Sie können als wasserfreie und/oder als Hydratsalze eingesetzt werden. Als Alkalicarbonat wird vorzugsweise Natriumcarbonat beliebiger Qualität eingesetzt, wie z. B. calcinierte Soda, verdichtete Soda und auch Na-Hydrogencarbonat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Bevorzugtes Phosphonat ist das Tetranatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-di-phosphonsäure (Turpinal^R 4 NZ der Firma Henkel). Als Disilikat eignet sich getrocknetes Wasserglas mit dem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2-2,5$, (z. B. Portil^R A bzw. AW der Firma Henkel, Britesil^R H 24 bzw. C 24 der Firma Akzo).

Als schaumarme Tenside, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste und als PreBhilfsmittel dienen, werden vorzugsweise extrem schaumarme nichtionische Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Ihr Anteil am Gesamtgewicht der fertigen Tabletten beträgt im allgemeinen 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül und dann gegebenenfalls noch 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablette, an Entschäumungsmitteln wie z. B. Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkoholen und hydrophobierter Kieselsäure zusetzen.

Als Bleichmittel sind nunmehr vorzugsweise Aktivsauerstoffträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für HGSM. Dazu gehören in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat sowie Natriumpercarbonat und Natriumcaroat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, zweckmäßig noch sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen

- 8 -

bevorzugt TAED (Tetraacetyldiamin), PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid).

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste können noch Enzyme wie Proteasen und Amylasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP^R der Firma Henkel, Opitmase^R -M-440, Optimase^R -M-330, Opticlean^R -M-375, Opticlean^R -M-250 der Firma Solvay Enzymes, Maxacal^R CX 450.000, Maxapem^R der Firma Ibis, Savinase^R T der Firma Novo oder Esperase^R T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl^R 60 T, 90 T der Firma Novo, Amylase-LT^R der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl^R P 5000 der Firma Ibis.

Den Tablettenmischungen können auch übliche oxidationsstabile Farb- und Duftstoffe zugefügt werden. Aus ästhetischen Gründen kann man die Tabletten bei sonst gleicher Zusammensetzung auch in farbigen Schichten verpressen.

Der Einsatz von Tablettierungshilfsmitteln, wie Formtrennmitteln, beispielsweise Paraffinöl, ist zum Verpressen der erfindungsgemäßen Tabletten nicht erforderlich und kann meist weggelassen werden, wenn die Tablettenmischungen nichtionische Tenside enthalten, die diese Aufgabe im wesentlichen übernehmen. Zwecks Einstellung des gewünschten pH-Wertes wird vorzugsweise Na-hydrogencarbonat verwendet.

Für Rahmenrezepturen der erfindungsgemäß hergestellten Reinigungsmittel-tabletten kommen etwa folgende Bereiche in Betracht:

Bestandteile	Bereich	bevorzugter Bereich
granulARES Reinigungsadditiv	5 - 30 %	6 - 25 %
Trinatriumcitratdihydrat	5 - 40 %	9 - 30 %
Nitrilotrinatriumacetat	0 - 25 %	0 - 20 %
Natriumphosphonat	0 - 10 %	0 - 5 %
Natriumcarbonat, wasserfrei	5 - 60 %	10 - 50 %
Natriumdisilikat	0 - 60 %	2 - 30 %

- 9 -

Natriumhydrogencarbonat	0 - 60 %	0 - 45 %
Natriumperboratmonohydrat	3 - 15 %	5 - 10 %
Tetraacetylethylendiamin	0,5 - 4 %	1 - 2 %
nichtionisches Tensid	0 - 4 %	1 - 2 %
Protease	0,1 - 1 %	0,2 - 0,5 %
Amylase	0,1 - 1 %	0,2 - 0,5 %
Duftstoff	0 - 1 %	0,1 - 0,5 %
Wasser	3 - 10 %	4 - 6 %

Die mittlere Korngröße der granularen Reinigungsadditive beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm zweckmäßig nicht mehr als 2 Gew.-% und oberhalb 2 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 1,6 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 und 2,4 mm nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Das Schüttgewicht beträgt etwa 350 bis 550 g/l.

Die Herstellung der granularen Reinigungsadditive erfolgt durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Slurries. Die Slurrykonzentration liegt zwischen 50 und 68 Gew.-% (nichtwäßriger Anteil), vorzugsweise zwischen 55 und 60 Gew.-%, wobei die Viskosität der Paste maßgebend ist, die 10 000 mPa·s nicht überschreiten sollte und vorteilhaft 2 500 bis 6 000 mPa·s beträgt. Die Temperatur des Slurries liegt üblicherweise zwischen 50 und 100 °C. Der Druck an den Sprühdüsen beträgt im allgemeinen 30 bis 80 bar, vorzugsweise 40 bis 70 bar. Die Temperatur der im Gegenstrom geführten Trockengase in der Eingangszone des Sprühturms, d. h. im sogenannten Ringkanal, liegt vorteilhaft zwischen 200 und 320 °C, insbesondere zwischen 220 und 300 °C. Im Bereich des Turmaustritts soll sie zwischen 100 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 110 und 125 °C liegen. Derart vergleichsweise hohe Betriebstemperaturen sind für die Herstellung eines einwandfreien Produktes von Vorteil und trotz des hohen Anteils an brennbarer organischer Substanz im Sprühprodukt nicht kritisch, da die Selbstentzündungstemperatur oberhalb 330 °C liegt. Im Interesse günstiger Korneigenschaften wird die Trocknung vorzugsweise so geleitet, daß die Wasserbindung auf weniger

- 10 -

als 1 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat gesenkt wird. Zur Sprühtrocknung können übliche Sprühtrocknungsanlagen (Sprühtürme) eingesetzt werden, wobei die Sprühdüsen in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein können.

Das den Turm verlassende Sprühgut wurde, gegebenenfalls nach Kühlung mit strömender Luft, mit den übrigen Tablettenbestandteilen wie beschrieben gemischt und dann insgesamt auf herkömmlichen Tablettenpressen mit einem Preßdruck von 200 bis 1 500 · 10⁵, vorzugsweise 300 bis 1000 · 10⁵ Pa verpreßt. Das Verpressen konnte ohne Matrizenschmierung in bekannter Weise mit Hilfe von handelsüblichen Excenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen erfolgen. Es wurden keine Anbackungen des Tablettengemisches an den Preßwerkzeugen beobachtet. Mit hartem Kunststoff beschichtete Werkzeuge lieferten, ebenso wie unbeschichtete, Tabletten mit glatten Oberflächen, so daß auch in den meisten Fällen auf eine Beschichtung der Stempel mit weichem Kunststoff verzichtet werden konnte.

Die Preßbedingungen wurden im Hinblick auf die Einstellung des gewünschten Löseprofils bei gleichzeitig ausreichender Tablettenhärte optimiert. Als Maß für die Tablettenhärte kann die Biegefestigkeit dienen (Methode: vergleiche Ritschel. Die Tablette, Ed. Cantor, 1966, S. 313). Ausreichend stabil sind danach unter simulierten Transportbedingungen Tabletten mit einer Biegefestigkeit größer als 100 N, vorzugsweise größer als 150 N. Die Biege- bzw. Bruchfestigkeit der Tabletten kann unabhängig von ihrem Format durch den Grad der Verdichtung, d. h. den Preßdruck gesteuert werden.

Entsprechende Tablettenhärten wurden bei den vorstehend angegebenen Preßdrücken erreicht. Löslichkeitsdifferenzen können bei unterschiedlichen Zusammensetzungen durch Varianten des Preßdrucks in Grenzen ausgeglichen werden.

Das spezifische Gewicht der Preßlinge lag dabei zwischen etwa 1,2 und 2 g/cm³, vorzugsweise zwischen etwa 1,4 bis 1,8 g/cm³. Die Verdichtung beim Preßvorgang bewirkte Änderungen der Dichte, die von etwa 0,4 bis 1,2 g/cm³, vorzugsweise etwa 0,6 bis 1,0 g/cm³ auf etwa 1,2 bis 2,0 g/cm³, vorzugsweise etwa 1,4 bis 1,6 g/cm³ stieg.

- 11 -

Auch die Form der Tablette kann die Bruchfestigkeit und die Lösegeschwindigkeit über die dem H₂O-Angriff ausgesetzte äußere Oberfläche beeinflussen. Aus Stabilitätsgründen wurden zylindrische Preßlinge mit einem Durchmesser/Höhe-Verhältnis von etwa 0,6 bis 4,0 : 1 hergestellt.

Zur Messung der Bruchfestigkeit wurde die Tablette durch einen Keil belastet. Die Bruchfestigkeit entspricht dem Gewicht der keilförmigen Belastung, das zum Bruch der Tablette führt.

Die Mengen des zu verpressenden Substanzgemisches für die Einzeltabletten können in technisch sinnvollen Grenzen beliebig variiert werden. Je nach ihrer Größe kommen vorzugsweise 1 bis 2 oder aber auch mehr Tabletten pro Maschinenfüllung zur Anwendung, um den gesamten Reinigungsprozeß mit dem notwendigen Aktivsubstanzgehalt an Reinigungsmittel zu versehen. Bevorzugt werden Tabletten von etwa 20 bis 40 g Gewicht und einem Durchmesser von etwa 35 bis 40 mm, von denen jeweils eine eingesetzt werden muß.

Wurde Na-carbonat nicht hydratisiert oder als Vollhydrat eingesetzt, war die Qualität der aus der Mischung gewonnenen Tabletten für den Handel unbrauchbar, da sie u. a. eine zu geringe Bruchfestigkeit aufwiesen. Auch kam es beim Tablettieren zum Anbacken der Mischungen am Oberstempel der Pressen.

Für die Bestandteile der nachfolgenden Beispiele gilt als Legende:

Nichtionische Tenside:

Fettalkoholethoxylate der Firma BASF:

Plurafac LF 221

Plurafac LF 223: Alkyl (C₁₂C₁₈)-polyethylenglykol(< 8 EO)-polybutylenglykol(< 8 BuO)-ether

Plurafac LF 403: Alkyl (C₁₂C₁₈)-polyethylenglykol (< 8 EO)-polypropylenglykol-< 8 PO)-ether

- 12 -

Fettalkoholethoxylate der Firma Henkel:

Dehypon LT 104: Fettalkohol (C₁₂C₁₈)*9E0-butylether

Dehypon LS 54: Fettalkohol (C₁₂C₁₄)*5E0*4P0

* = umgesetzt mit

Turpinal R 4 N-Z = Tetranatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-di-phosphon-
säure der Firma Henkel

TAED = Tetraacethylethylendiamin

NTA = Nitrilotrinatriumacetat

h = Stunden

Die Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen sind Gewichtsprozent.

- 13 -

Beispiele**Beispiel 1**

In einem 130 l-Lödige-Pflugscharmischer wurde eine 50 kg Gemischcharge hergestellt. Hierzu wurden zunächst 6,8 Gew.-Teile Natriumcarbonat wasserfrei, 32,0 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat und 4,0 Gew.-Teile Wasser bei laufendem Zerhacker gemischt und gleich anschließend weiter mit 20,0 Gew.-Teilen eines granularen alkalischen Reinigungsadditivs, bestehend aus 40,8 Gew.-% Natriumcarbonat wasserfrei, 5,0 Gew.-% Natriumsulfat, 50,0 Gew.-% des Natriumsalzes des Copolymerisats aus Maleinsäure und Acrylsäure mit einer Molmasse von 70 000 (Sokalan CP 5 der BASF) und 4,2 Gew.-% Wasser, 20,0 Gew.-Teilen Natriumcitrat-dihydrat, 2,0 Gew.-Teilen Plurafac R LF 403 und 0,2 Gew.-Teilen Duftstoff vermischt. Ohne Zerhackereinsatz wurden dann 2,0 Gew.-Teile TAED, 7,0 Gew.-Teile Natriumperboratmonohydrat, 0,5 Gew.-Teile BLAP R 140 und 0,5 Gew.-Teile Termamyl R 60 T zugemischt. Die Verpressung des Gemisches erfolgte zu 25 g-Tabletten mit einem Durchmesser von 38 mm unter Verwendung einer Rundlaufpresse vom Typ "Korsch PH 423". Die Einfüllhöhe in die Matrizen betrug 31 - 33 mm. Eine Verdichtung erfolgte auf eine Tablettenhöhe von 12,3 als auch von 15 mm.

<u>Verpressung</u>	<u>direkt</u>	<u>direkt</u>	<u>n. 1 Woche</u>
--------------------	---------------	---------------	-------------------

Preßkräfte:

Oberstempel	115 KN	60 KN	65 KN
Unterstempel	98 KN	42 KN	45 KN
Tablettenhöhe	12,3 mm	15 mm	15 mm
Härte nach Herstellung	>500 N	230 N	110 N
Härte nach 72 h	>500 N	300 N	110 N

Eine Verpressung mit abgelagerter Mischung erbrachte weniger stabile Tabletten.

- 14 -

Beispiele 2 - 4

Analog zu Beispiel 1 wurden Tabletten mit unterschiedlichen Gehalten an Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat bei gleichem Wassergehalt hergestellt (vgl. Tabelle 1), die ähnlich gute Ergebnisse aufwiesen. Mit Sokalan^R CP 5-Pulver wurden ebenfalls gut nachhärtende stabile Tabletten erhalten.

Tabelle 1

Tabletten mit unterschiedlichen Soda/Hydrogencarbonatgehalten bei gleichem Wassergehalt

Rohstoff	2	3	4
Granulares Reinigungsadditiv	-	20,0	20,0
Sokalan ^R CP 5-Pulver	10,8	-	-
Natrium-Citrat-dihydrat	20,0	20,0	20,0
Natriumcarbonat, wasserfrei	16,0	31,8	38,8
Natrium-Hydrogencarbonat	32,0	7,0	-
Natrium-Perboratmonohydrat	7,0	7,0	7,0
TAED	2,0	2,0	2,0
Plurafac LF 403	2,0	2,0	2,0
BLAP 140	0,5	0,5	0,5
Termamyl 60 -F	0,5	0,5	0,5
Duftstoff	0,2	0,2	0,2
Wasser	9,0	9,0	9,0
pH 10%ig	9,2	9,9	10,3
Tablettengewicht	25	25	25
Tablettendurchmesser (mm)	38	38	38

- 15 -

Tablettendichte g/ml	1,74	1,70	1,64
Tablettenhärte direkt (N)	388	478	440
Tablettenhärte nach 72 h (N)	>500	>500	>500
Tablettenrest nach Vorspülgang (g)	18,0	19,8	19,5

Beispiele 5 und 6

Auch bei Einsatz von vorhydratisiertem Natriumcarbonatdekahydrat wurden zwar nachhärtende bruchfeste Tabletten erhalten, aber Natriumcarbonatdekahydrat ist wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 32°C nur schwierig zu verarbeiten. Im Lagerbehälter kam es zum Verbacken und Verklumpen. Hierbei wurde das Dekahydrat zusammen mit den restlichen Komponenten in einem Lödige-Pflugscharmischer vermischt. Die so erhaltene Mischung wurde auf einer Exzenterpresse "Korsch EK IV" zu 26 g schweren Tabletten verpreßt. Bei Verwendung von 38 mm Tablettierwerkzeugen und einer Einfüllhöhe von 33 mm in der Matritze erfolgte die Verdichtung auf eine Tablettenhöhe von ca. 15 mm. Die benötigten Preßkräfte betragen 70 bis 75 KN für den Oberstempel und 50 bis 55 KN für den Unterstempel. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Tabelle 2

Einsatz hydrathaltiger Salze zur Verbesserung der Bruchbeständigkeit - Natriumcarbonatdekahydrat

Rohstoffe	5	6
Granulares Reinigungsadditiv	19,87	19,87
Natriumcarbonat, wasserfrei	35,93	25,93
Natriumcarbonatdekahydrat	12,00	12,00
Hydrogencarbonat	-	10,00
Turpinal R 4 NZ	2,00	2,00

- 16 -

Natrium-Citrat wasserfrei	20,00	10,00
Natrium-Citrat*2H ₂ O	-	10,00
Natriumperboratmonohydrat	7,00	7,00
TAED	2,00	2,00
Protease	0,50	0,50
Amylase	0,50	0,50
Duftstoff	0,20	0,20

Schüttgewicht g/l	625	680
-------------------	-----	-----

Tablettengewicht g	24,0	26
--------------------	------	----

Tablettenhöhe mm	14,75	14,9
------------------	-------	------

Tablettendurchmesser mm	38	38
-------------------------	----	----

Tablettendichte g/ml	1,43	1,54
----------------------	------	------

Härte sofort	N	147	175
--------------	---	-----	-----

Härte nach 1 Tag	N	284	265
------------------	---	-----	-----

Härte nach 2 Tagen	N	273	290
--------------------	---	-----	-----

Härte nach 3 Tagen	N	273	358
--------------------	---	-----	-----

Beispiele 7 und 8:

Enthielten die Rezepturen außer Natriumcarbonat noch Natriumdisilikat als weiteren Alkaliträger, kam man ebenfalls zu nachhärtenden bruchstabilen Tabletten (vgl. Tabelle 3).

- 17 -

Tabelle 3

Tabletten mit Disilikat (Portil A) und unterschiedlichen Wassergehalten

Rohstoff	7	8
Granuliertes Reinigungsadditiv	18,9	18,6
Tri-Na-Citrat	9,4	9,3
Portil A	18,2	18,6
Natriumcarbonat, wasserfrei	35,4	35,0
Natrium-Perboratmonohydrat	6,6	6,5
TAED	2,0	1,9
Termamyl 60 T	0,5	0,4
BLAP 140	0,5	0,4
Plurafac LF 403	1,9	1,9
Duftstoff	0,2	0,2
Paraffinöl	0,4	-
Wasser	6,0	7,2
pH 10%ig		
Tablettengewicht (g)	35	35
Tablettendurchmesser (mm)	38	38
Tablettenhärte direkt (N)	440	240
Tablettenhärte nach 3 Tagen (N)	>500	>500

- 18 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung stabiler, bifunktionaler, phosphat- und metasilikatfreier, niederalkalischer Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Gerüstsubstanzen, schaumarmen Tensiden, Bleichmitteln und gegebenenfalls Enzymen, Bleichaktivatoren, Duft- und Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das als Teil der Gerüstsubstanzen dienende Natriumcarbonat in wasserfreier Form einsetzt, es zunächst in einem Mischgang vorzugsweise allein oder mit den anderen Gerüstsubstanzen und dem festen Alkalisalz mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure zusammen mit einer für die Teilhydratisierung des wasserfreien Natriumcarbonats erforderlichen Menge Wasser von etwa 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das als Gerüstsubstanz eingesetzte, wasserfreie Natriumcarbonat, versetzt, anschließend die restlichen Bestandteile der Mischung zufügt und das so erhaltene Gemisch auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure als Pulver oder Granulat einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure als granuläre alkalische Reinigungsadditive gemäß der deutschen Patentanmeldung P 39 37 469.1 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5: C11D17/00; C11D3/37; C11D3/10

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)

Int.Cl.5: 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 practicable, 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.
A	EP,A,0 355 626 (HENKEL KGAA.) 28 February 1990 see page 4, line 47 - page 5, line 57; claims; examples ---	1-3
A	GB,A,2 234 980 (UNILEVER) 20 February 1991 see page 3, line 1 - page 4, line 31; claims 1,2,4 ---	1-3
A	EP,A,0 224 129 (HENKEL KGAA.) 3 June 1987 cited in the application see column 5, line 15 - line 51; claim 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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

6 October 1992 (06.10.92)

Date of mailing of the international search report

14 October 1992 (14.10.92)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/ 01387

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,A,0 264 701 (HENKEL KGAA.) 27 April 1988 see column 6, line 36 - column 7, line 16; claim 1	1
A	EP,A,0 000 076 (THE PROCTOR & GAMBLE CO.) 20 December 1978 see page 12, line 13 - page 13, line 7; claims	1
A	EP,A,0 395 333 (UNILEVER) 31 October 1990 see page 5, line 42 - page 6, line 44; claims 10,11; example 1	1-3
A	EP,A,0 432 437 (HENKEL KGAA.) 19 June 1991 cited in the application see page 3, line 8 - line 45; claims 1,5,8	1-3
P,A	WO,A,9 115 568 (HENKEL KGAA.) 17 October 1991 cited in the application see claim 1; examples	1-3

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201387
SA 60845**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 06/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0355626	28-02-90	DE-A- 3827895	22-02-90
		WO-A- 9002165	08-03-90
		EP-A- 0429515	05-06-91
GB-A-2234980	20-02-91	None	
EP-A-0224129	03-06-87	DE-A- 3541145	27-05-87
		CA-A- 1277890	18-12-90
		JP-A- 62129394	11-06-87
		US-A- 4839078	13-06-89
EP-A-0264701	27-04-88	DE-A- 3634813	14-04-88
		JP-A- 63105100	10-05-88
		US-A- 4897212	30-01-90
EP-A-0000076	20-12-78	BE-T- 2	07-12-79
		CA-A- 1120819	30-03-82
		DE-A- 2857001	31-10-79
		FR-A, B 2427388	28-12-79
		GB-A, B 2040980	03-09-80
		JP-A- 54033506	12-03-79
		NL-T- 7815003	31-07-79
		US-A- 4219436	26-08-80
EP-A-0395333	31-10-90	AU-A- 5376490	25-10-90
		GB-A- 2240110	24-07-91
		JP-A- 3017199	25-01-91
EP-A-0432437	19-06-91	DE-A- 3937469	16-05-91
WO-A-9115568	17-10-91	DE-A- 4010524	10-10-91

EPO FORM P0479

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D17/00; C11D3/37; C11D3/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 355 626 (HENKEL KGAA.) 28. Februar 1990 siehe Seite 4, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 57; Ansprüche; Beispiele ---	1-3
A	GB,A,2 234 980 (UNILEVER) 20. Februar 1991 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 31; Ansprüche 1,2,4 ---	1-3
A	EP,A,0 224 129 (HENKEL KGAA.) 3. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 51; Anspruch 1 ---	1
		-/--
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
06.OKTOBER 1992	14. 10. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	SERBETSOGLOU A.	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 264 701 (HENKEL KGAA.) 27. April 1988 siehe Spalte 6, Zeile 36 - Spalte 7, Zeile 16; Anspruch 1	1
A	EP,A,0 000 076 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 20. Dezember 1978 siehe Seite 12, Zeile 13 - Seite 13, Zeile 7; Ansprüche	1
A	EP,A,0 395 333 (UNILEVER) 31. Oktober 1990 siehe Seite 5, Zeile 42 - Seite 6, Zeile 44; Ansprüche 10,11; Beispiel 1	1-3
A	EP,A,0 432 437 (HENKEL KGAA.) 19. Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 8 - Zeile 45; Ansprüche 1,5,8	1-3
P,A	WO,A,9 115 568 (HENKEL KGAA.) 17. Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiele	1-3

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201387
SA 60845

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0355626	28-02-90	DE-A- 3827895	22-02-90
		WO-A- 9002165	08-03-90
		EP-A- 0429515	05-06-91
GB-A-2234980	20-02-91	Keine	
EP-A-0224129	03-06-87	DE-A- 3541145	27-05-87
		CA-A- 1277890	18-12-90
		JP-A- 62129394	11-06-87
		US-A- 4839078	13-06-89
EP-A-0264701	27-04-88	DE-A- 3634813	14-04-88
		JP-A- 63105100	10-05-88
		US-A- 4897212	30-01-90
EP-A-0000076	20-12-78	BE-T- 2	07-12-79
		CA-A- 1120819	30-03-82
		DE-A- 2857001	31-10-79
		FR-A,B 2427388	28-12-79
		GB-A,B 2040980	03-09-80
		JP-A- 54033506	12-03-79
		NL-T- 7815003	31-07-79
		US-A- 4219436	26-08-80
EP-A-0395333	31-10-90	AU-A- 5376490	25-10-90
		GB-A- 2240110	24-07-91
		JP-A- 3017199	25-01-91
EP-A-0432437	19-06-91	DE-A- 3937469	16-05-91
WO-A-9115568	17-10-91	DE-A- 4010524	10-10-91

EPO FORM P-073