



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b>  <b>C11D 17/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70008</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 23. November 2000 (23.11.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/04478  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 17. Mai 2000 (17.05.00)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 22 578.8                      17. Mai 1999 (17.05.99)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RECKITT BENCKISER N.V. [NL/NL]; WTC AA Schiphol Boulevard 229, NL-1118 BH Schiphol Airport Amsterdam (NL).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HÖFLINGER, Wilfried [DE/DE]; Zehntbergstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE). GERET, Laurence [GB/DE]; Edigheimer Strasse 45a, D-67069 Ludwigshafen (DE). SANDMANN, Brigitte [DE/DE]; Zähringerstrasse 12, D-69115 heidelberg (DE). WIEDEMANN, Ralf [DE/DE]; Langgässerweg 10, D-64347 Griesheim (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> WINKLER, Andreas; Boehmert & Boehmert, Holler-allee 32, D-28209 Bremen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD OF PRODUCING A MULTI-LAYER DETERGENT TABLET		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN REINIGUNGSMITTELTABLETTE		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention relates to a method of producing a tablet, especially a detergent tablet, which consists of at least one first and one second layer. The inventive method comprises the following steps: a) introducing a first metered quantity of a first particulate composition into a molding cavity of a tablet press; b) compacting said first metered quantity with a first mold pressure by means of a molding plug that has at least one convexity on its pressing surface, to produce a first compacted layer that has one or more respective indentation(s) in its upper surface that correspond(s) to the convexity/convexities on the molding plug; c) introducing a second metered quantity of a second particulate composition into the molding cavity of the tablet press on top of the first compacted layer; and d) compacting said second metered quantity with a second mold pressure by means of a molding plug, to produce a second compacted layer with one or more respective indentation(s) in its upper surface. The invention also relates to the products obtained by said method.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Verfahren zur Herstellung einer Tablette, insbesondere einer Reinigungsmitteltablette, mit wenigstens einer ersten und einer zweiten Schicht, umfassend die folgenden Schritte: a) Einbringen einer ersten abgemessenen Menge einer ersten teilchenförmigen Zusammensetzung in eine Formvertiefung einer Tablettenpresse; b) Pressen der ersten abgemessenen Menge mit einem ersten Preßdruck mittels eines Preßstempels, der an seiner Preßfläche mindestens eine Vorwölbung aufweist, um eine erste gepreßte Schicht herzustellen, die in ihrer oberen Fläche eine der (den) Vorwölbung(en) auf dem Preßstempel entsprechende Vertiefung(en) aufweist; c) Einbringen einer zweiten abgemessenen Menge einer zweiten teilchenförmigen Zusammensetzung auf die erste gepreßte Schicht in der Formvertiefung der Tablettenpresse; und d) Pressen der zweiten abgemessenen Menge mit einem zweiten Preßdruck mittels des Preßstempeln, um eine zweite gepreßte Schicht mit einer entsprechenden Vertiefung(en) in ihrer oberen Fläche herzustellen, sowie danach herstellbare Produkte.</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	Aserbaidschan	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						

---

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN REINIGUNGSMITTELTABLETTE

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Tablette, insbesondere einer Reinigungsmitteltablette, mit wenigstens einer ersten und einer zweiten Schicht, sowie ein danach herstellbares Produkt.

Im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel, Wasserenthärter, Waschverstärker, Geschirrspülmittel, Desinfektionsmittel, Entkalker, etc. haben sich in den letzten Jahren Tabletten als eine einfach zu dosierende und einfach zu handhabende Darreichungsform im Markt etabliert.

Dabei sind zunehmend auch zweischichtige Tabletten anzutreffen, bei denen eine unterschiedliche Verteilung von Inhaltsstoffen in den beiden Schichten vorliegt, zum einen um miteinander nicht-kompatible Inhaltsstoffe bis zum Einsatz der Tablette voneinander zu trennen, zum anderen um unterschiedliche Freisetzungsprofile von Inhaltsstoffen zu realisieren.

Diese Tabletten werden in ähnlichen Pressen hergestellt wie einschichtige Tabletten, wobei allerdings Modifikationen vorgenommen werden müssen. Im Falle einer zweischichtigen Tablette wird üblicherweise zunächst ein erstes Gemisch mit einer ersten Zusammensetzung in eine Form gefüllt und mit einem ersten Druck vorgepreßt. Anschließend wird ein zweites Gemisch mit einer zweiten, unterschiedlichen Zusammensetzung auf die vorgepreßte erste Schicht in der Form gefüllt und die abschließende Pressung bei einem zweiten, üblicherweise höheren Druck durchgeführt.

Bei Tabletten mit wenigstens zwei Schichten stellt sich das Problem, daß die Verbindung zwischen den einzelnen Schichten ausreichend stabil sein muß, um eine Lösung der Schichten voneinander bei Lagerung und Transport der mehrschichtigen Tabletten zu verhindern. Die Ursachen für das Lösen der Schichten voneinander können vielfältig sein, z.B. unterschiedli-

che Volumenausdehnungen der einzelnen Schichten, Reaktionen an der Grenzfläche zwischen den Schichten, etc. Es ist daher von essentieller Bedeutung, die Zusammensetzungen der einzelnen Schichten genau aufeinander abzustimmen und die Drücke beim Pressen der einzelnen Schichten genau einzustellen. Die Entwicklung und Herstellung stabiler mehrschichtiger Tabletten ist daher zeit- und kostenaufwendig sowie empfindlich gegenüber der Veränderung von internen und externen Parametern im Prozeß.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend weiterzubilden, daß die Herstellung stabilerer mehrschichtige Tabletten ermöglicht wird, bei denen in weit geringerem Umfang eine Lösung der einzelnen Schichten voneinander auftritt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Tablette, insbesondere einer Reinigungsmitteltablette, mit wenigstens einer ersten und einer zweiten Schicht, umfassend die folgenden Schritte a) Einbringen einer ersten abgemessenen Menge einer ersten teilchenförmigen Zusammensetzung in eine Formvertiefung einer Tablettenpresse; b) Pressen der ersten abgemessenen Menge mit einem ersten Preßdruck mittels eines Preßstempels, der auf seiner Preßfläche mindestens eine Vorwölbung aufweist, um eine erste gepreßte Schicht herzustellen, die in ihrer oberen Fläche eine der (den) Vorwölbung(en) auf dem Preßstempel entsprechende Vertiefung(en) aufweist; c) Einbringen einer zweiten abgemessenen Menge einer zweiten teilchenförmigen Zusammensetzung auf die erste gepreßte Schicht in der Formvertiefung der Tablettenpresse; und d) Pressen der zweiten abgemessenen Menge mit einem zweiten Preßdruck mittels des Preßstempel, um eine zweite gepreßte Schicht mit einer entsprechenden Vertiefung(en) in ihrer oberen Fläche herzustellen, sowie danach herstellbare Produkt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden für die Herstellung einer dritten und ggf. weiterer Schichten die Schritte (c) und (d) jeweils wiederholt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren in der obersten Schicht der Tablette entstehende(n) Vertiefung(en) wird (werden) bevorzugt verfüllt.

Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, nämlich u.a. durch Einfüllen einer gießfähigen, aushärtbaren Zusammensetzung, durch Einbringen und anschließendes Pressen einer teilchenförmigen Zusammensetzung oder durch Einbringen einer oder mehrerer Formkörper.

Bei Verfüllung der Vertiefung(en) in der obersten Schicht der Tablette mit Formkörpern stehen diese in einer Ausführungsform der Erfindung nach Aufnahme in der (den) Vertiefung(en) über die Fläche der Tablette hervor.

Bevorzugt wird (werden) der (die) Formkörper in der (den) Vertiefung(en) mit einer Substanz fixiert, die eine transportsichere Verbindung zwischen Tablette und Formkörper ergibt, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform mit einem Kleber.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine mehrschichtige Tablette, insbesondere Reinigungstablette, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einfache Weise möglich ist, die Verbindung der einzelnen Schichten einer mehrschichtigen Tablette untereinander so zu verstärken, daß ein Lösen der Schichten voneinander bei Lagerung und Transport deutlich seltener auftritt und die Tablette in dieser Hinsicht unempfindlicher gegenüber Schwankungen interner (z.B. Zusammensetzung der einzelnen Schichten) und externer (z.B. Preßdrücke, Temperaturen, Luftfeuchte) Parameter beim Herstellungsverfahren ist. Ohne hier an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, daß diese festere Verbindung zwischen den einzelnen Schichten der Tablette zumindest teilweise in einer stärkeren "Verzahnung" der Schichten begründet ist, wie dies durch die nachfolgende Figurenbeschreibung noch deutlicher werden wird. So ist es beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, bisher verwendete Preßdrücke zu verringern und gleichzeitig eine ebenso so gute Verbindung zwischen den einzelnen Schichten zu erzielen wie bisher.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung. Dabei zeigt die einzige Figur eine Ausführungsform der Erfindung im Querschnitt als zweischichtige Tablette mit einem in der Vertiefung in der obersten Schicht fixierten Formkörper.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst die untere Schicht 10 der Tablette 1 dadurch hergestellt, daß eine erste abgemessene Menge einer ersten teilchenförmigen Zusammensetzung in eine Formvertiefung einer Tablettenpresse gegeben und dort mit einem ersten Preßdruck mittels eines Preßstempels gepreßt wird, der auf seiner Preßfläche eine Vorwölbung aufweist, die im wesentlichen komplementär ausgebildet ist zu der dadurch in der oberen Fläche 11 der unteren Schicht 10 der Tablette 1 entstehenden Vertiefung 12.

Im Anschluß daran wird auf die erste gepreßte Schicht 10 eine zweite abgemessene Menge einer zweiten teilchenförmigen Zusammensetzung (die üblicherweise verschieden ist von der ersten teilchenförmigen Zusammensetzung) in die Formvertiefung der Tablettenpresse gegeben und mit einem zweiten Preßdruck (der üblicherweise höher ist als der erste Preßdruck) mittels des Preßstempels die zweite Schicht der Tablette 20 gepreßt. Dabei werden die beiden Tablettenschichten 10 und 20 nicht nur entlang der horizontalen Grenzschicht gegeneinander gepreßt, sondern insbesondere auch in der Vertiefung 12 der unteren Schicht 10, wodurch auch seitlich gerichtete Preßkräfte entstehen, die zweite Zusammensetzung also besonders stark und fest in die Vertiefung 12 der unteren Schicht 10 hineingedrückt wird.

Ein merkbarer Effekt der Verstärkung der Verbindung zwischen den beiden Schichten durch die Verzahnung zwischen der Vertiefung 12 der unteren Schicht 10 und der Vorwölbung 22 der oberen Schicht 20 und die stärkere Verbindung der Schichten in diesem Bereich ist bereits bei Verwendung eines Preßstempels mit nur einer Vorwölbung deutlich feststellbar. Selbstverständlich ist es möglich, diesen Effekt durch das Vorsehen mehrerer Vorwölbungen im Preßstempel ggf. noch zu verstärken. Die Preßdrücke können so belassen werden, wie es für die Herstellung zweischichtiger Tabletten üblich ist, wobei diese Preßdrücke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der einzelnen Schichten stark schwanken können. In den nachfolgenden Beispielen sind Preßdrücke für konkrete Zusammensetzungen angegeben.

Die durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren auf der Oberseite 23 der oberen Schicht 20 entstehenden Vertiefungen 24 können so belassen werden oder vorzugsweise mit einem weiteren Material verfüllt werden, das gleichzeitig auch noch weitere Funktionen beim Einsatz der Tabletten übernehmen kann. In der dargestellten Ausführungsform ist ein Formkörper 30 in der (zumindest in ihrem unteren Teil) komplementär ausgebildeten Vertiefung 24 in geeigneter Weise, bspw. durch einen Kleber, fixiert. Dabei weist der Formkörper 30 der dargestellten Ausführungsform einen Kern 31 und eine zusätzliche Schutzhülle 32 auf, um ihn z.B. während der Lagerung zu schützen und bei Gebrauch die Freisetzung der Inhaltsstoffe des Kern 31 zu steuern.

Die Zusammensetzungen der Tablette bzw. Formkörper können je nach Einsatz in breitem Umfang variieren. Verschiedene Möglichkeiten im bevorzugten Einsatzbereich sind in den folgenden Beispielen dargestellt.

Die Zusammensetzungen der Tabletten in den Beispielen 1 bis 7 repräsentieren Geschirrspülmittelzusammensetzungen, wobei bei den Tabletten der Beispiele 2 bis 7 die Vertiefungen in der Oberseite der obersten Schicht mit verschiedenen Formkörpern verfüllt sind. Beispiel 8 beschreibt eine Waschverstärkertablette und eine Waschmitteltablette.

Weitere Einsatzbereiche für mehrschichtige Tabletten - nicht nur im Bereich von Reinigungsmitteln - sind aber denkbar. Dabei kann der Fachmann in jedem Falle auf die ihm bekannten oder von ihm entwickelten Rezepturen und Verfahrensweisen zurückgreifen, da er zur Verwirklichung des erfindungsgemäßen Verfahrens lediglich den Preßstempel modifizieren und ggf. Preßdrücke angleichen müßte.

### **Beispiel 1**

Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Zusammensetzung der beiden Schichten einer zweischichtigen Geschirrspülmitteltablette (Gewichtsverhältnis ca. 50 : 50), wobei Schicht 1 die erste (untere) Schicht darstellt, die in Schritt (b) lediglich leicht zusammengedrückt wird (oh-

ne eigentliche Komprimierung), was aber ausreichend ist, um eine glatte Oberfläche mit der entsprechenden Vertiefung in der Oberseite auszubilden. Nach Einfüllen der zweiten Zusammensetzung erfolgt das Pressen der endgültigen Tablette mit einem Preßdruck von ca. 100 kN/cm<sup>2</sup>.

Tablette

Schicht 1		Schicht 2	
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	48	Natriumtripolyphosphat	50
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	24
Natriumperborat	16	TAED	10
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2
Korrosionsinhibitor (BTA)	0,3	Bleichstabile kaltwasser- aktive Protease	4
Natriumdisilicat	5	Bleichstabile Amylase	2
Bindemittel, Parfum, Wasser	ad 100	Polyacrylat	4
		Bindemittel, Farbstoff, Wasser	ad 100
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)			

### Beispiele 2-7

Die folgenden Beispiele 2 bis 7 betreffen ebenfalls zweischichtige Geschirrspülmitteltabletten, wobei die Zusammensetzung an einzelnen Schichten der Tablette gegenüber denjenigen von Beispiel 1 (wenn überhaupt) nur geringfügig verändert sind. In den einzelnen Beispielen sind zur Veranschaulichung konkrete Anwendungsbeispiele verschiedener Formkörper beschrieben, die in die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehende Vertiefung in der Oberseite der obersten (zweiten) Schicht eingesetzt und bspw. mit Kleber fixiert werden können. Das eigentliche Herstellungsverfahren der Tablette, insbesondere die in Beispiel 1 beschriebenen Preßdrücke, bleiben unverändert.

**Beispiel 2**

Tablette				Formkörper	
Schicht 1		Schicht 2			
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	48	Natriumtripolyphosphat	50	Lactose	43
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	24	Mikrokristalline Cellulose	18
Natriumperborat	16	TAED	10	Sprengmittel	
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2	(Polyplasdone)	2
Korrosionsinhibitor (BTA)	0,3	Bleichstabile kaltwasserak-		Phosphonat	6
Natriumdisilicat	5	tive Protease	4	Bleichstabile kaltwasser-	
Bindemittel, Parfum, Was-		Bleichstabile Amylase	2	aktive Protease	25
ser	ad 100	Polyacrylat	4	Mg-Stearat	0,5
		Bindemittel, Farbstoff,		Farbstoff	ad 100
		Wasser	ad 100		
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)				Auflösezeit (40°C) Formkörper:	
				< 1 min	

Durch die rasche Auflöszeit des Formkörpers (< 1 min) wird die darin enthaltene Protease schneller freigesetzt als die in der Tablette enthaltene und kann dadurch ihre Wirkung bereits direkt am Anfang des Hauptspülganges entfalten. Durch das Auflösen der Tablette während des Aufwärmeprozesses werden erneut frische Enzyme (Protease und Amylase) in die Spülauge freigesetzt.

**Beispiel 3**

Tablette				Formkörper	
Schicht 1		Schicht 2			
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	48	Natriumtripolyphosphat	50	Lactose	40
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	24	Mikrokristalline Cellulose	18
Natriumperborat	16	TAED	10	Sprengmittel	
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2	(Polypladone)	2
Korrosionsinhibitor (BTA)	0,3	Bleichstabile kaltwasserak-		Phosphonat	6
Natriumdisilicat	5	tive Protease	4	Bleichstabile kaltwasser-	
Bindemittel, Parfum, Was-		Bleichstabile kaltwasserak-		aktive Protease	13
ser	ad 100	tive Amylase	2	Bleichstabile kaltwasser-	
		Polyacrylat	4	aktive Amylase	15
		Bindemittel, Farbstoff,		Mg-Stearat	0,5
		Wasser	ad 100	Farbstoff	ad 100
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)				Auflösezeit (40°C) Formkörper:	
				< 1 min	

Ähnlich wie Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß hier am Anfang des Hauptspülganges sowohl Protease als auch Amylase freigesetzt werden.

**Beispiel 4**

Die Tablette entspricht in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen derjenigen der Beispiele 1 und 2, mit dem Unterschied, daß in Schicht 2 der Tablette warmwasserstabile Protease bzw. Amylase eingesetzt wird. Die Zusammensetzung des Formkörpers entspricht derjenigen des Formkörpers von Beispiel 2.

Durch das zeitversetzte Auflösen von Tablette und Formkörper können sich die unterschiedlichen Wirkungsprofile der verschiedenen Protease- und Amylasetypen optimal entfalten. Der Formkörper setzt am Anfang des Hauptspülganges kaltwasseraktive Protease und Amylase

frei. Durch das Auflösen der Tablette während des Aufwärmeprozesses werden bleichstabile warmwasserstabile Enzyme in die Spüllauge freigesetzt.

### Beispiel 5

Tablette				Formkörper	
Schicht 1		Schicht 2			
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	48	Natriumtripolyphosphat	50	Lactose	43
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	24	Mikrokristalline Cellulose	18
Natriumperborat	16	TAED	10	Sprengmittel	
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2	(Polyplasdone)	2
Korrosionsinhibitor (BTA)	0,3	Bleichstabile Protease	4	Phosphonat	6
Natriumdisilicat	5	Bleichstabile Amylase	2	Lipase	25
Bindemittel, Parfum, Wasser	ad 100	Polyacrylat	4	Mg-Stearat	0,5
		Bindemittel, Farbstoff, Wasser	ad 100	Farbstoff	ad 100
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)				Auflösezeit (40°C) Formkörper: < 1 min	

Durch dieses Ausführungsform ist eine zeitversetzte Auflösung von in Lösung nicht kompatibler Lipase und Protease möglich.

**Beispiel 6**

Tablette				Formkörper	
Schicht 1		Schicht 2			
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	48	Natriumtripolyphosphat	50	Lactose	40
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	28	Mikrokristalline Cellulose	18
Natriumperborat	16	TAED	12	Sprengmittel	
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2	(Polyplasdone)	2
Korrosionsinhibitor	0,3	Polyacrylat	4	Phosphonat	6
Natriumdisilicat	5	Bindemittel, Farbstoff,		Kaltwasseraktive Protease	13
Bindemittel, Parfum, Was-		Wasser	ad 100	Kaltwasseraktive Amylase	15
ser	ad 100			Mg-Stearat	0,5
				Farbstoff	ad 100
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)				Auflösezeit (40°C) Formkörper:	
				< 1 min	

Durch diese Ausführungsform ist eine zeitversetzte Auflösung von in Lösung mit Bleichmitteln nicht kompatiblen Enzymen möglich.

**Beispiel 7**

Tablette				Formkörper	
Schicht 1		Schicht 2			
Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%	Bestandteil	Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	58	Natriumtripolyphosphat	55	Mikrokristalline Cellulose	30
Natriumcarbonat	24	Natriumcarbonat	28	Sprengmittel	
Bleichstabile Protease	3	Bleichstabile Amylase	2	(Polypladone)	2
Nichtionisches Tensid	5	Nichtionisches Tensid	2	Persäure (Phtalimidoper-	
Korrosionsinhibitor	0,3	Phosphonat	4	oxycaprinsäure)	60
Natriumdisilicat	5	Polyacrylat	4	Mg-Stearat	0,5
Bindemittel, Parfum, Was-		Bindemittel, Farbstoff,		Farbstoff	ad 100
ser	ad 100	Wasser	ad 100		
Auflösezeit (40°C) Tablette: 12 min. (+/- 2 min)				Auflösezeit (40°C) Formkörper:	
				< 1 min	

Durch die Auflösung des Formkörpers am Anfang des Hauptspülganges kann die freigesetzte Persäure unter den notwendigen sauren Bedingungen wirken. Durch späteres Auflösen der Tablette wird die übliche optimale alkalische Spülbedingung für Protease und Amylase erreicht.

**Beispiel 8**

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich eine beispielhafte Formulierung für eine zweischichtige Waschverstärkertablette. Die erste (untere) Schicht macht dabei gewichtsmäßig ca. 74 % der Gesamttablette aus, während die zweite (obere) Schicht ca. 26 % ausmacht.

Inhaltsstoff	1. (untere) Schicht Gew.-%	2. (obere) Schicht Gew.-%
Natriumpercarbonat	76,00	-
Zitronensäure	5,00	17,50
Mikrokristalline Cellulose	7,00	7,00
Schichtsilicat	5,00	5,00
Enzyme	-	5,00
Natriumbicarbonat	1,50	10,00
TAED	-	50,00
Polyethylenglykol 6000	4,00	4,00
Polyvinylpyrrolidon	1,50	1,50

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich eine beispielhafte Formulierung für eine Waschmittel-tablette wobei die beiden Schichten in diesem Falle in einem Gewichtsverhältnis von 70 (untere (1.) Schicht) zu 30 (obere (2.) Schicht) stehen.

Inhaltsstoff	1. Schicht	2. Schicht
Lineare Alkylbenzolsulfonate	12,50	13,00
Seife	1,25	1,20
Alkylsulfat	2,05	3,50
Phosphonat	0,50	1,00
Polymer	2,30	2,30
Zeolith	5,50	6,50
Natriumcarbonat	19,00	17,00
Carboxymethylcellulose	0,30	0,30
Natriumsulfat	3,00	2,74
Natriumsilikat	2,00	1,00
Amorphes Silikat	8,00	13,00
Antischaummittel	0,50	0,30
Disintegrationsmittel	10,00	10,00
Polyethylenglykol	-	1,00
Farbstoff	-	0,01
Protease	-	2,70
Amylase	-	1,70
Percarbonat	30,00	-
TAED	-	18,00
Optische Aufheller	0,30	0,25
Duftstoff	0,30	-
Wasser	2,50	4,50
	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Im folgenden werden verschiedene Möglichkeiten für Formkörper beschrieben, die bei der soeben beschriebenen zweischichtigen Waschverstärkertablette bzw. Waschmitteltablette zum Einsatz kommen können.

a. Formkörper zur kontrollierten Freisetzung von Säure im Spülgang

Die Freisetzung einer Säure in den Spülgängen einer Waschmaschine soll sowohl der Entfernung von Inkrustierungen als auch der Neutralisierung von alkalischen Rückständen dienen. Vorteilhafterweise werden für diesen Zweck schwache Säuren eingesetzt, wie bspw. Amidosulfonsäure und/oder Maleinsäure. Üblicherweise handelt es sich bei diesen Materialien um Feststoffe.

Das Herstellungsverfahren stellt sich wie folgt dar:

Eine Mischung aus 1,05 g Amidosulfonsäure und 0,45 g Maleinsäure werden in einer Rotationspresse unter einem Druck von  $890 \text{ kg/cm}^2$  zu einem Formkörper ausgeformt.

b. Formkörper zur kontrollierten Freisetzung eines Duftstoffes im Spülgang

Unter Berücksichtigung ähnlicher Erwägungen wie in Beispiel 7a wird ein entsprechender Formkörper wie folgt hergestellt:

0,1975 g Duftstoff werden auf 0,0525 g feinverteilte Kieselsäure absorbiert, um ein freifließendes körniges Material zu ergeben. Die resultierenden 0,25 g werden mit 0,6 g mikrokristalliner Cellulose und 0,15 g quervernetztem Polyvinylpyrrolidon vermischt. Die Mischung wird in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 10 mm unter einem Druck von  $2900 \text{ kg/cm}^2$  tablettiert, um einen elliptischen Formkörper mit einer Höhe von 13,1 mm und einem Gewicht von ca. 1 g zu ergeben.

c. Formkörper zu kontrollierten Freisetzung von Chlorbleiche im Spülgang

Der Einsatz von Chlorbleiche im Spülgang einer Waschmaschine dient der Verbesserung der Reinigungswirkung und entfaltet gleichzeitig eine zusätzliche Desinfektionswirkung.

Unter Berücksichtigung der Erwägungen in den Beispielen 7a und 7b können derartige Formkörper wie folgt hergestellt werden:

1 g Chlorbleiche, z.B. reines Natriumdichlorisocyanurat, kann in einer geeigneten Presse unter einem Druck von  $5.600 \text{ kg/cm}^2$  zu einem Formkörper verpreßt werden.

- d. Formkörper zur kontrollierten Freisetzung einer Gewebekonditionierungsaktivität im Spülgang

Im vorliegenden Beispiel umfaßt der Formkörper mehrere Substanzen, die im Spülgang einer Waschmaschine ihre jeweiligen Wirkungen entfalten sollen. Im konkreten Fall handelt es sich um die Kombination eines Weichspülers, eines Mittels zur Verringerung des Aufbaus statischer Elektrizität im Gewebe und eines Mittels zur Verbesserung der erneuten Feuchtigkeitsaufnahme durch das Gewebe.

Eine Aufschlammung aus 58 % Harnstoff, 18 % Dimethyldistearylammoniumchlorid (DMDSAC) (90 %), 8 % eines  $\text{C}_{9-11}$ -Alkohols, ethoxyliert mit 9 Mol Ethylenoxid, und 16 % Wasser wurde hergestellt. Die Aufschlammung wurde sprühgetrocknet, um ein körniges Material mit einer Dichte von  $580 \text{ g/l}$  und der folgenden Zusammensetzung zu erhalten: 68,8 Gew.-% Harnstoff, 19,2 Gew.-% DMDSAC, 9,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid und 2,5 Gew.-% Wasser.

4 g der körnigen Zusammensetzung wurden mit 1 g Cellulose vermischt. Die Mischung wurde in einer Rundpresse mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einem Druck von  $80 \text{ kg/cm}^2$  tablettiert, um einen elliptischen Formkörper mit einer Höhe von 14 mm und einem Gewicht von 5 g zu erhalten.

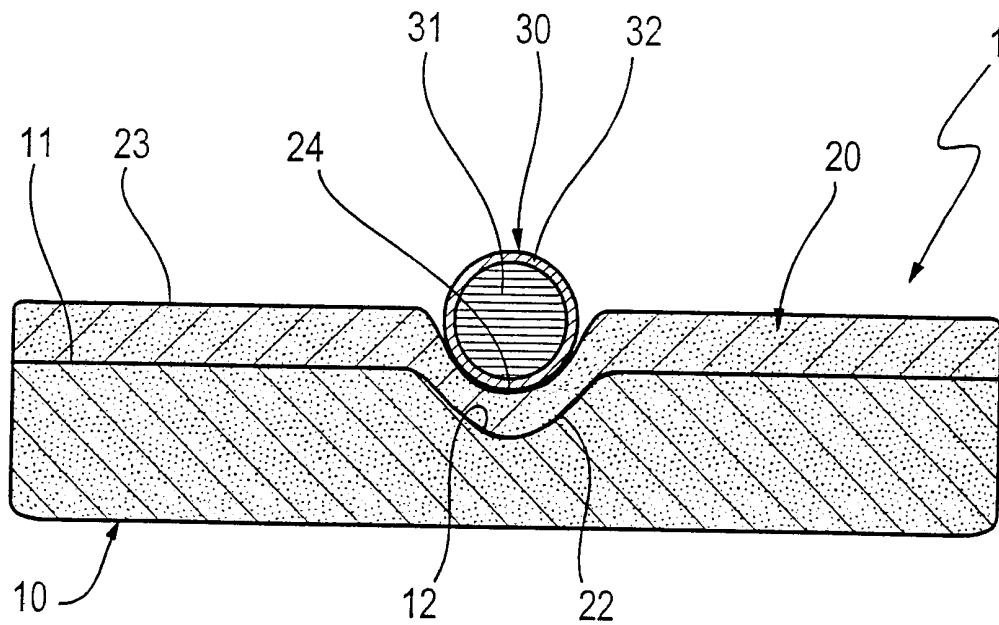
Stabilitätstests, bei denen insbesondere die mechanische Beanspruchung während eines Transports simuliert werden, haben eine meßbar bessere Stabilität der gemäß den Beispielen hergestellten Tabletten ergeben, wenn diese mit denselben Preßdrücken hergestellt werden, wie sie üblicherweise für die Herstellung von zweischichtigen Tabletten verwendet werden.

Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen sowie der Zeichnung offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Tablette, insbesondere einer Reinigungsmitteltablette, mit wenigstens einer ersten und einer zweiten Schicht, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
  - a) Einbringen einer ersten abgemessenen Menge einer ersten teilchenförmigen Zusammensetzung in eine Formvertiefung einer Tablettenpresse;
  - b) Pressen der ersten abgemessenen Menge mit einem ersten Preßdruck mittels eines Preßstempels, der auf seiner Preßfläche mindestens eine Vorwölbung aufweist, um eine erste gepreßte Schicht herzustellen, die in ihrer oberen Fläche eine der (den) Vorwölbung(en) auf dem Preßstempel entsprechende Vertiefung(en) aufweist;
  - c) Einbringen einer zweiten abgemessenen Menge einer zweiten teilchenförmigen Zusammensetzung auf die erste gepreßte Schicht in der Formvertiefung der Tablettenpresse; und
  - d) Pressen der zweiten abgemessenen Menge mit einem zweiten Preßdruck mittels des Preßstempels, um eine zweite gepreßte Schicht mit einer entsprechenden Vertiefung(en) in ihrer oberen Fläche herzustellen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung einer dritten Schicht und ggf. weiterer Schichten die Schritte (c) und (d) jeweils wiederholt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefung(en) in der obersten Schicht der Tablette verfüllt wird (werden).

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefung(en) in der obersten Schicht der Tablette durch Einfüllen einer gießfähigen, aushärtbaren Zusammensetzung verfüllt wird (werden).
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefung(en) durch Einbringen und anschließendes Pressen einer teilchenförmigen Zusammensetzung verfüllt wird (werden).
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefung(en) durch Einbringen einer oder mehrerer Formkörper verfüllt wird (werden).
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Formkörper nach Aufnahme in der (den) Vertiefung(en) über die Fläche der Tablette hervorsteht (hervorstehen).
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Formkörper in der (den) Vertiefung(en) mit einer Substanz fixiert wird (werden), die eine transportsichere Verbindung zwischen Tablette und Formkörper ergibt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der (die) Formkörper in der (die) Vertiefung(en) mit einem Kleber fixiert wird (werden).
10. Mehrschichtige Tablette, insbesondere Reinigungsmitteltablette, herstellbar nach einem der vorangehenden Ansprüche.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/04478

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D17/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
P, X	DE 299 11 486 U (PROCTER & GAMBLE) 18 November 1999 (1999-11-18) page 4, line 14 -page 5, line 29 page 13, line 25 -page 16, line 8 ---	1, 2, 10		
A	WO 98 55590 A (UNILEVER) 10 December 1998 (1998-12-10) page 24, paragraphs 2-4 ---	1, 2, 10		
A	US 4 460 490 A (RAYNOR PAUL A ET AL) 17 July 1984 (1984-07-17) column 4, line 42-56 figures 1, 2, 6, 10 -----	1, 10		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     *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.                      *&amp;* document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			*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
*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  <p style="text-align: center;">23 August 2000</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">04/09/2000</p>			
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  <p style="text-align: center;">Bertran Nadal, J</p>			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/EP 00/04478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 29911486 U	18-11-1999	AU 4964299 A	07-02-2000
		AU 4964399 A	07-02-2000
		AU 4964499 A	07-02-2000
		AU 4968699 A	07-02-2000
		AU 4978599 A	07-02-2000
		AU 5093599 A	07-02-2000
		AU 5093699 A	07-02-2000
		DE 29911484 U	24-02-2000
		EP 0976819 A	02-02-2000
		EP 0979864 A	16-02-2000
		EP 0979865 A	16-02-2000
		EP 0979866 A	16-02-2000
		FI 4406 U	18-05-2000
		FI 4407 U	18-05-2000
		FI 4408 U	18-05-2000
		FI 4409 U	18-05-2000
		FR 2782089 A	11-02-2000
		FR 2782090 A	11-02-2000
		FR 2782091 A	11-02-2000
		FR 2782092 A	11-02-2000
		GB 2339790 A	09-02-2000
		GB 2339791 A	09-02-2000
		GB 2339792 A	09-02-2000
		GB 2339793 A	09-02-2000
		NL 1012583 C	25-01-2000
		NL 1012583 A	19-01-2000
		NL 1012584 C	25-01-2000
		NL 1012584 A	19-01-2000
		NL 1012585 C	25-01-2000
		NL 1012585 A	19-01-2000
		NL 1012586 C	25-01-2000
		NL 1012586 A	19-01-2000
		WO 0004123 A	27-01-2000
WO 0004128 A	27-01-2000		
WO 0004124 A	27-01-2000		
WO 0004115 A	27-01-2000		
WO 0004116 A	27-01-2000		
WO 0004117 A	27-01-2000		
WO 0004129 A	27-01-2000		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 9855590 A	10-12-1998	AU 8625398 A	21-12-1998
		EP 1007621 A	14-06-2000
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 4460490 A	17-07-1984	AT 9818 T	15-10-1984
		AU 540392 B	15-11-1984
		AU 7911081 A	15-07-1982
		CA 1182371 A	12-02-1985
		DE 3166646 D	15-11-1984
		EP 0055100 A	30-06-1982
		GB 2089830 A, B	30-06-1982
		NZ 199355 A	03-02-1984
ZA 8108752 A	24-11-1982		
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/04478

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C11D17/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 299 11 486 U (PROCTER & GAMBLE) 18. November 1999 (1999-11-18) Seite 4, Zeile 14 -Seite 5, Zeile 29 Seite 13, Zeile 25 -Seite 16, Zeile 8 ----	1, 2, 10
A	WO 98 55590 A (UNILEVER) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Seite 24, Absätze 2-4 ----	1, 2, 10
A	US 4 460 490 A (RAYNOR PAUL A ET AL) 17. Juli 1984 (1984-07-17) Spalte 4, Zeile 42-56 Abbildungen 1, 2, 6, 10 -----	1, 10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertran Nadal, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04478

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29911486 U	18-11-1999	AU 4964299 A	07-02-2000
		AU 4964399 A	07-02-2000
		AU 4964499 A	07-02-2000
		AU 4968699 A	07-02-2000
		AU 4978599 A	07-02-2000
		AU 5093599 A	07-02-2000
		AU 5093699 A	07-02-2000
		DE 29911484 U	24-02-2000
		EP 0976819 A	02-02-2000
		EP 0979864 A	16-02-2000
		EP 0979865 A	16-02-2000
		EP 0979866 A	16-02-2000
		FI 4406 U	18-05-2000
		FI 4407 U	18-05-2000
		FI 4408 U	18-05-2000
		FI 4409 U	18-05-2000
		FR 2782089 A	11-02-2000
		FR 2782090 A	11-02-2000
		FR 2782091 A	11-02-2000
		FR 2782092 A	11-02-2000
		GB 2339790 A	09-02-2000
		GB 2339791 A	09-02-2000
		GB 2339792 A	09-02-2000
		GB 2339793 A	09-02-2000
		NL 1012583 C	25-01-2000
		NL 1012583 A	19-01-2000
		NL 1012584 C	25-01-2000
		NL 1012584 A	19-01-2000
		NL 1012585 C	25-01-2000
		NL 1012585 A	19-01-2000
		NL 1012586 C	25-01-2000
		NL 1012586 A	19-01-2000
		WO 0004123 A	27-01-2000
WO 0004128 A	27-01-2000		
WO 0004124 A	27-01-2000		
WO 0004115 A	27-01-2000		
WO 0004116 A	27-01-2000		
WO 0004117 A	27-01-2000		
WO 0004129 A	27-01-2000		
-----	-----	-----	-----
WO 9855590 A	10-12-1998	AU 8625398 A	21-12-1998
		EP 1007621 A	14-06-2000
-----	-----	-----	-----
US 4460490 A	17-07-1984	AT 9818 T	15-10-1984
		AU 540392 B	15-11-1984
		AU 7911081 A	15-07-1982
		CA 1182371 A	12-02-1985
		DE 3166646 D	15-11-1984
		EP 0055100 A	30-06-1982
		GB 2089830 A, B	30-06-1982
		NZ 199355 A	03-02-1984
		ZA 8108752 A	24-11-1982
-----	-----	-----	-----