

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/099985 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00**,
17/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05082

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2003 (15.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 23 266.0 24. Mai 2002 (24.05.2002) DE
102 45 262.8 27. September 2002 (27.09.2002) DE

(DE). **VELDMAN, Gerard** [NL/DE]; Am Mühlenbach 330, 41372 Niederkrüchten (DE). **BASTIGKEIT, Thorsten** [DE/DE]; Stahlsberg 5, 42279 Wuppertal (DE). **REIMANN, Matthias** [DE/DE]; Koblenzer Str. 5, 40593 Düsseldorf (DE). **BARTHEL, Wolfgang** [DE/DE]; Schlieperstr. 23a, 40764 Langenfeld (DE). **LAMBOTTE, Alexander** [BE/DE]; Erich-Müller-Strasse 9, 40597 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **SCHMIEDEL, Peter** [DE/DE]; Graudenzer Str. 27, 40599 Düsseldorf

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/099985 A2

(54) Title: TABLET PORTIONS WHICH CAN BE DOSED IN A RINSING CHAMBER

(54) Bezeichnung: EINSPÜLKAMMER-DOSIERBARE TABLETTEN-PORTIONEN

(57) Abstract: Aesthetically pleasing tablets, which are not provided with a covering made of a water insoluble film, comprise a covering made of a water soluble film which is arranged close to the moulded body. The tablets contain at least one swellable disintegration agent.

(57) Zusammenfassung: Ästhetisch ansprechende Tabletten, die nicht mit einer Umverpackung aus wasserunlöslicher Folie versehen werden müssen, weisen eine Umhüllung aus wasserlöslicher Folie auf, die eng am Formkörper anliegt, wobei die Tabletten mindestens ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel enthalten.

„Einspülkammer-dosierbare Tabletten-Portionen“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, vorzugsweise auf dem Gebiet der Formkörper, welche wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Solche Formkörper können beispielsweise Grund-, Roh- und/oder Aktivstoffe aus den Bereichen der Baustoffe, der Pharmazeutika, insbesondere im Bereich der Tiergesundheit, der Kosmetika, der Agrarmittel, wie der Futter-, Pflanzenschutz- oder Düngemittel, der Klebstoffe, der Farbstoffe, der Lebensmittel und/oder der Körperpflegemittel enthalten, bevorzugt werden jedoch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper oder Fleckensalztabletten; diese einzelnen Angebotsformen werden nachfolgend unter dem begriff „Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten“ zusammengefaßt. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt und kurz als Waschmitteltabletten bezeichnet werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch-

bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich viele Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden. Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern auftritt, ist die Friabilität der Formkörper bzw. deren oftmals unzureichende Stabilität gegen Abrieb. So können zwar hinreichend bruchstabile, d.h. harte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, oft sind diese aber den Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung, d.h. Fall- und Reibebeanspruchungen, nicht ausreichend gewachsen, so daß Kantenbruch- und Abrieberscheinungen das Erscheinungsbild des Formkörpers beeinträchtigen oder gar zu einer völligen Zerstörung der Formkörperstruktur führen.

Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d.h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannter und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischen bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln.

Nachteilig ist bei den im Markt befindlichen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, daß sie noch mit einer Umverpackung versehen werden müssen, die die Inhaltsstoffe vor Umgebungseinflüssen (insbesondere Feuchtigkeit) schützt. Diese „flow packs“ aus wasserunlöslichen Materialien müssen vom Verbraucher vor der Dosierrung entfernt werden, was dem Verbraucher lästig sein kann und Abfall verursacht. Lösungsansätze zu diesem Problem sind die Beschichtung des Formkörpers mit wasserlöslichen Polymeren oder der Einsatz wasserlöslicher Verpackungen.

Eine Beschichtung liefert optisch ansprechende Tabletten mit glatter, glänzender Oberfläche und vorteilhaften haptischen Eigenschaften. Allerdings ist die Beschichtung

von Tabletten technisch aufwendig und teuer. Der Einsatz wasserlöslicher Verpackungen ist in Form von Beuteln aus wasserlöslicher Folie im Stand der Technik beschrieben. Allerdings lassen sich so verpackte Tabletten nicht mehr über die Einspülkammer dosieren, da das wasserlösliche Material den Zutritt von Wasser zur Tablette und damit die Desintegration des Formkörpers zu lange verhindert, so daß der Einspülvorgang beendet ist und die Tablette ungelöst in der Einspülkammer verbleibt oder zumindest größere Rückstände verursacht.

Das europäische Patent **EP 888 448 B1** offenbart ein Reinigungsmittelkonzentrat für die Herstellung gebrauchsfertiger wäßriger Reinigungsmittellösungen in Reinigungsmittelvorrattanks von Reinigungsmaschinen, insbesondere Hochdruckreinigern, Sprühextraktionsgeräten oder dergleichen, welches einen in Kontakt mit Wasser gasabspaltenden Bestandteil umfaßt, wobei das Reinigungsmittelkonzentrat portionsweise in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist, derart, daß die Umhüllung an dem Reinigungsmittelkonzentrat in engem Kontakt anliegt, wobei die Umhüllung jedoch von einer auf das Reinigungsmittelkonzentrat aufgetragenen Beschichtung verschieden ist. Das gasabspaltende Brausesystem führt dazu, daß, sobald das im Inneren der Umhüllung befindliche Reinigungsmittelkonzentrat in Kontakt mit Wasser gelangt, d.h. bei Bildung der ersten Leckstelle in der Umhüllung, Gas freigesetzt wird, welches die Umhüllung aufbläht und schließlich sprengt und dabei das Reinigungsmittelkonzentrat gänzlich dem umgebenden Wasser aussetzt. Die dabei einsetzende verstärkte Gasentwicklung führt zu einem Rühreffekt, der das Auflösen der wasserlöslichen Umhüllung, aber auch der anderen Komponenten des Konzentrats, stark beschleunigt. Nach der Lehre dieser Schrift müssen mindestens 20 Gew.-% Brausesystem eingesetzt werden, um zu akzeptablen Auflösezeiten im Minutenbereich zu gelangen. Diese Zeiträume sind für eine Einspülbarkeit in Einspülkammern viel zu lang.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ästhetisch ansprechende Tabletten bereitzustellen. Insbesondere sollten ästhetisch ansprechende Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bereitgestellt werden, die nicht mit einer Umverpackung aus wasserunlöslicher Folie versehen werden müssen und dennoch über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülbar sind. Die Tabletten sollten dabei im

Gegensatz zu Tabletten in Schlauchbeuteln aus wasserlöslicher Folie rückstandsfrei einspülbar sein.

Es wurde nun gefunden, daß eine Umhüllung aus wasserlöslicher Folie, die eng am Formkörper anliegt, eine Einspülbarkeit über die Einspülkammer ermöglicht, wenn die Tabletten gleichzeitig ein quellbares Desintegrationshilfsmittel enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform eine Tablette, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung, welche in engem Kontakt an der Tablette anliegt, wobei die Tablette mindestens ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel enthält.

Als „Tablette“ oder „Formkörper“ werden dabei im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unabhängig von der Art ihrer Herstellung formstabile, feste Körper bezeichnet. Derartige Körper lassen sich beispielsweise durch Kristallisation, Formguß, Spritzguß, reaktive oder thermische Sinterung, (Co)Extrusion, Verprillung, Pastillierung, oder Kompaktierungsverfahren wie die Kalandrierung oder Tablettierung herstellen. Die Herstellung der „Tabletten“ oder „Formkörper“ durch Tablettierung ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt. Die Tablette besteht also vorzugsweise aus verpreßtem, teilchenförmigen Material.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel kommen beispielsweise Bentonite oder andere quellbare Silikate in Betracht. Auch synthetische Polymere, insbesondere die im Hygienebereich eingesetzten Superabsorber oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, lassen sich einsetzen.

Mit besonderem Vorteil werden als quellfähige Desintegrationshilfsmittel Polymere auf der Basis von Stärke und/oder Cellulose eingesetzt. Diese Basis-Substanzen können allein oder in Mischung mit weiteren natürlichen und/oder synthetischen Polymeren zu quellfähigen Desintegrationsmitteln verarbeitet werden.

Im einfachsten Fall kann ein cellulosehaltiges Material oder reine Cellulose durch Granulierung, Kompaktierung oder andere Anwendung von Druck in Sekundärpartikel überführt werden, welche bei Kontakt mit Wasser quellen und so als Sprengmittel

dienen. Als cellulosehaltiges Material hat sich Holzstoff bewährt, der durch thermische oder chemisch-thermische Verfahren aus Hölzern bzw. Holzspänen (Sägespäne, Sägereiabfälle) zugänglich ist. Dieses Cellulosematerial aus dem TMP-Verfahren (thermo mechanical pulp) oder dem CTMP-Verfahren (chemo-thermo mechanical pulp) kann dann durch Anwendung von Druck kompaktiert, vorzugsweise Walzenkompektiert und in Partikelform überführt werden. Selbstverständlich lässt sich völlig analog auch reine Cellulose einsetzen, die allerdings von der Rohstoffbasis her teurer ist. Hier können sowohl mikrokristalline als auch amorphe feinteilige Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

Ein anderer Weg besteht darin, das cellulosehaltige Material unter Zusatz von Granulierhilfsmitteln zu granulieren. Als Granulierhilfsmittel haben sich beispielsweise Lösungen synthetischer Polymere oder nichtionische Tenside bewährt:

Um Rückstände auf mit den erfindungsgemäßen Mitteln gewaschenen Textilien zu vermeiden, sollte die Primärfaserlänge der eingesetzten Cellulose bzw. der Cellulose im cellulosehaltigen Material unter 200 μm liegen, wobei Primärfaserlängen unter 100 μm , insbesondere unterhalb von 50 μm bevorzugt sind. Die Sekundärpartikel besitzen idealerweise eine Partikelgrößenverteilung, bei der mehr als 90 Gew.-% der Partikel Größen oberhalb von 200 μm haben. Ein gewisser Staubanteil kann zu einer verbesserten Lagerstabilität der damit hergestellten Tabletten beitragen. Anteile eines Feinstaubanteils von kleiner 0,1 mm bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 8 Gew.% können in den erfindungsgemäß eingesetzten Sprengmittelgranulaten vorhanden sein.

Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann in einer vorteilhaften Ausführung 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate liegen typisch im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l.

Wie bereits ausgeführt, lassen sich auch cellulosebasierte Desintegrationshilfsmittel einsetzen, welche neben Cellulose andere Wirk- oder Hilfsstoffe beinhalten. Geeignet sind hier beispielsweise verdichtete Sprengmittelgranulat aus 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere,

modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate, 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels in Form eines Polymerisates bzw. Copolymerisates der (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, sowie 0 - 7 Gew.% mindestens eines flüssigen, mit Wasser gelbildenden Tensides. Diese Sprengmittel weisen vorzugsweise einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % auf.

Der Anteil der Cellulose in solchen Sprengmittelgranulaten liegt zwischen 60 bis 99 Gew%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew%. In diesen Sprengmitteln lassen sich auch regenerierte Cellulosen wie Viskose verwenden. Besonders regenerierte Cellulosen in Pulverform zeichnen sich durch eine sehr gute Wasseraufnahme aus. Das Viskosepulver kann dabei aus geschnittenen Viskosefaser oder durch Fällung der gelösten Viskose hergestellt werden. Auch durch Elektronenstrahl abgebaute niedermolekulare Cellulose ist beispielsweise zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate geeignet.

Weiterhin können die erfindungsgemäß in den Tabletten enthaltenen quellfähigen Desintegrationshilfsmittel in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie carboxymethylmodifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, gegebenenfalls kombiniert mit einer Modifizierung die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind

Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat-, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte

Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

Als Bindemittel in bevorzugten Desintegrationshilfsmittelgranulaten werden Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren verwendet. Die Polymerisate sind ausgewählt aus der Gruppe Homopolymeren der (Meth)acrylsäure, aus der Gruppe der Copolymeren mit folgenden Monomerkomponenten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und/oder ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Acrylestern und/oder Vinylestern und/oder Vinylethern bzw. deren Verseifungsprodukten und/oder Vernetzern und/oder Pfropfgrundlagen auf Basis von Polyhydroxverbindungen.

Als besonders geeignet haben sich unvernetzte Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie etwa Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt. Als gut geeignete Bindemittel haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, aufgebaut aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und gegebenenfalls voll oder teilweise verseiften Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Polyhydroxyeinheiten, wie etwa Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren.

Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung bevorzugt in Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver angewendet werden. Die Bindemittelpolymerisate liegen vorzugsweise in teil bzw. vollneutralisierter Form vor,

wobei die Salzbildung vorzugsweise mit Kationen von Alkalimetallen, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen erfolgt.

Der Anteil der Polymeren/Copolymeren in bevorzugten Sprengmitteln liegt zwischen 1 und 40 Gew%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew%. Polymergehalte oberhalb 15% im Sprengmittel führen zu härteren Sprengmittelgranulaten, während Polymergehalte unter 1% zur Bildung weicher Granulate neigen, die weniger abriebbeständig sind.

Geignete Polymerbindemittel sind auch vernetzte Polymere aus (Meth)acrylsäure. Sie werden bevorzugt als feinteilige Pulver angewendet und weisen bevorzugt mittlere Teilchengrößen von 0,045 mm bis 0,150 mm auf und werden bevorzugt mit 0,1 bis 10 Gew. % eingesetzt. Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 0,150 mm ergeben zwar auch gute Sprengmittelgranulate, führen aber nach dem Auflösen der mit den Granulaten hergestellten Tabletten zu visuell als Teilchen sichtbaren Quellkörpern, die sich beispielsweise im Falle von Textilwäschen deutlich sichtbar auf dem Textilgut in störender Weise ablagern. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung stellt die Kombination von löslichen Poly(meth)acrylat Homo- und Copolymeren und den zuvor genannten feinteiligen vernetzten Polymerteilchen dar.

Als weiteren Bestandteil enthalten bevorzugt eingesetzte Sprengmittelgranulate ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside, die in Mengen bis zu 7 Gew. %, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew. % vorhanden sein können. Wenn der Tensidgehalt im Sprengmittel zu hoch ist, resultieren neben einer erhöhten Abrasion der damit gefertigten Tabletten auch schlechtere Quelleigenschaften.

Die nichtionischen Tenside werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Desintegrationshilfsmittel zeichnen sich durch eine besondere Quellkinetik aus, wobei sich die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear ändert, sondern nach sehr kurzer Zeit bereits ein sehr hohes Niveau erreicht. Von besonderem Interesse ist dabei das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser. Das spezifische Wasseraufnahmevermögen

bevorzugt eingesetzter Desintegrationshilfsmittel kann gravimetrisch bestimmt werden und beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 % .

Die Flüssigkeitsaufnahme (auch als spezifische Porosität bezeichnet) bevorzugter Sprengmittel liegt in einem Bereich von über 600 ml/kg, vorzugsweise von über 750 ml/kg, insbesondere im Bereich 800 bis 1000 ml/kg.

Die Herstellung granulierter Sprengmittelgranulate erfolgt zunächst durch Mischen der Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firmen Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt.

Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z. B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktates erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten bzw. Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Im Trocknungsvorgang können bevorzugte Wassergehalte von 2 - 8 Gew%, bevorzugt 2,5 - 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 - 5 Gew.% eingestellt werden. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 - 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 - 100°C) geeignet.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel sind weiterhin Coprozessate geeignet, welche aus Polysaccharidmaterial und unlöslichen Sprengmitteln gewonnen werden. Als Polysaccharidmaterialien sind hier die oben genannten Substanzen aus den Gruppen pulverförmige Cellulose, mikrokristalline Cellulose und Gemischen davon besonders geeignet; als unlösliches Sprengmittel kommen hier insbesondere unlösliches Polyacrylsäure-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylamid-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylsäure-Polyacrylamid-Copolymerisat und Gemische davon in Betracht.

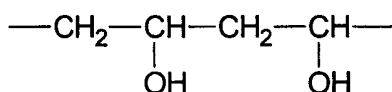
Der Gehalt der einzelnen Komponenten in diesen Sprengmitteln kann innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise von 1 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 99 Gew.-% Cellulose. Bevorzugt wird ein Gehalt von 3 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 97 Gew.-% Cellulose. Noch mehr bevorzugt wird ein Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 70 bis 95 Gew.-% Cellulose. Wahlweise können diesem Sprengmittel noch geringe Mengen weiterer Zerfallshilfsstoffe, beispielsweise diverse Stärken, Brausemischungen z.B. aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogensulfat, usw. zugesetzt werden, wobei diese Mengen durch entsprechende Abzüge bei der Menge Cellulose ausgeglichen d.h. kompensiert werden.

Dieses geeignete Sprengmittel kann durch Coprozessierung einer wie oben definierten Cellulose mit einem wie oben definierten unlöslichen Sprengmittel durch feuchtes oder trockenes Verdichten unter Druck erhalten werden. Unter dem Begriff "Coprozessierung" wird hier ein trockenes Verdichten z.B. zwischen gegenläufigen Kompaktierwalzen bei Drücken von 20-60 kN, vorzugsweise von 30-50 kN, oder ein feuchtes Verdichten nach Zusatz von Wasser, durch Kneten oder Pressen von feuchtplastischen Massen durch ein Sieb, eine Lochscheibe oder über einen Extruder und abschliessendem Trocknen verstanden.

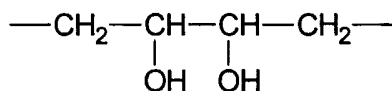
Zusammenfassend ist eine erfindungsgemäße Tablette bevorzugt, die ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Tabletten weisen eine Umhüllung aus wasserlöslichem Material auf. Dieses kann ein einzelnes Material oder ein Blend verschiedener Materialien sein. In bevorzugten erfindungsgemäßen Tabletten umfaßt die wasserlösliche Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, insbesondere MC, HEC, HPC, HPMC und/oder CMC, und/oder Copolymere sowie deren Mischungen. Ggf. können den Umhüllungen dem Fachmann bekannte Weichmacher zur Erhöhung der Flexibilität des Materials beigemischt sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. „Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, läßt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Tabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Tabletten bevorzugt sind, bei denen die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Erfindungsgemäß bevorzugte Tabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis $\text{MG}(50\%)$ zu $\text{MG}(90\%)$ zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

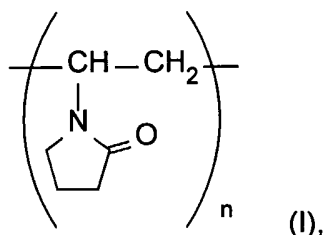
Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für die wasserlösliche Umhüllung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 – 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

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

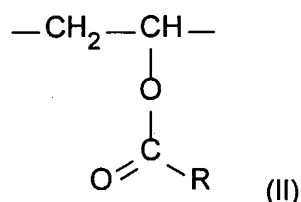
Eine weiter bevorzugte Gruppe wasserlöslicher Polymere, die erfindungsgemäß als Umhüllung dienen kann, sind die Polyvinylpyrrolidone. Diese werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Geeignet sind auch Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren, insbesondere Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

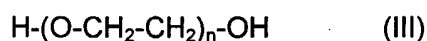
Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH₃) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Polyethylenglykole (Polyethylenoxide), die kurz als PEG bezeichnet werden. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (III)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und > 100.000 annehmen kann.

PEGs werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser. Sie haben je nach Reaktionsführung Molmassen im Bereich von ca. 200–5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden von ca. 5 bis >100 000.

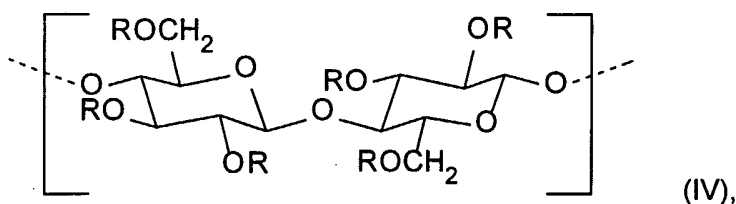
Die Produkte mit Molmassen < ca. 25 000 g/mol sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als eigentliche Polyethylenglycole, Kurzzeichen PEG, bezeichnet. Diese kurzkettigen PEGs können insbesondere anderen wasserlöslichen Polymeren, z.B. Polyvinylalkoholen oder Celluloseethern als Weichmacher zugesetzt werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren, bei Raumtemperatur festen Polyethylenglycole werden als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Weiter als wasserlösliches Hüllmaterial geeignet ist erfindungsgemäß auch Gelatine, wobei diese vorzugsweise mit anderen Polymeren zusammen eingesetzt wird. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als

wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapiteln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Weitere erfindungsgemäß als Umhüllung geeignete wasserlösliche Polymere werden nachstehend beschrieben:

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (IV) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich;

ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Bevorzugte erfindungsgemäße Tabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfaßt, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxylgruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **39 29 973** und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere.

Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (V) auf:

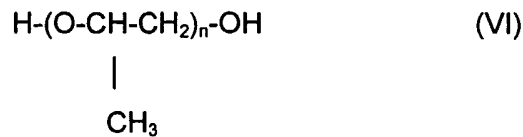


- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex[®] (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold[®] strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymer aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VI



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindestens einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

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

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylnmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

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

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

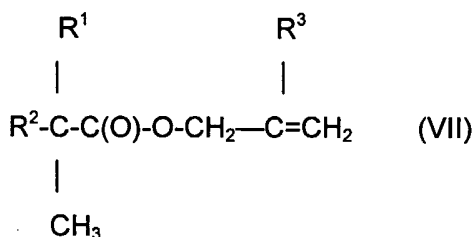
Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindestens eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und

- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzters, wobei der Prozentsatz des Vernetzters durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:
 - i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallylestern der Formel VII:



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylestere der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus

- i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
 - Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt erfindungsgemäß als Umhüllung einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®]400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil[®]-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia[®]Guar und Jaguar[®] vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat[®]100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat[®]550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat[®]734 und Gafquat[®]755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat[®] angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol
sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekanntesten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook; 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

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

Die Umhüllung der erfindungsgemäßen Tabletten kann neben dem wasserlöslichen Polymer bzw. den wasserlöslichen Polymeren weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche insbesondere die Verarbeitbarkeit der Ausgangsmaterialien zur Umhüllung verbessern. Hier sind insbesondere Weichmacher und Trennmittel zu nennen. Darüber hinaus können Farb- und /oder Duftstoffe sowie optische Aufheller in die wasserlösliche Umhüllung inkorporiert werden, um dort ästhetische Effekte zu erzielen.

Als Weichmacher lassen sich erfindungsgemäß insbesondere hydrophile, hochsiedende Flüssigkeiten einsetzen, wobei gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur feste Stoffe als Lösung, Dispersion oder Schmelze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugte Weichmacher stammen aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-,

Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen.

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol, „Glykol“) ist eine farblose, viskose, süß schmeckende, stark hygroskopische Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkoholen und Aceton mischbar ist und eine Dichte von 1,113 aufweist. Der Erstarrungspunkt von Ethylenglycol liegt bei $-11,5^{\circ}\text{C}$, die Flüssigkeit siedet bei 198°C . Technisch wird Ethylenglycol aus Ethylenoxid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gewonnen. Aussichtsreiche Herstellungsverfahren lassen sich auch auf der Acetoxylierung von Ethylen und nachfolgender Hydrolyse oder auf Synthesegas-Reaktionen aufbauen.

Diethylenglykol (2,2'-Oxydiethanol, Digol), $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, ist eine farblose, viskose, hygroskopische, süßlich schmeckende Flüssigkeit, der Dichte 1,12, die bei -6°C schmilzt und bei 245°C siedet. Mit Wasser, Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, Estern, Chloroform ist Diglykol in jedem Verhältnis mischbar, nicht jedoch mit Kohlenwasserstoffen und Ölen. Das in der Praxis meist kurz Diglykol genannte Diethylenglycol wird aus Ethylenoxid und Ethylenglykol hergestellt (Ethoxylierung) und ist damit praktisch das Anfangsglied der Polyethylenglykole (siehe oben).

Glycerin ist eine farblose, klare, schwerbewegliche, geruchlose süß schmeckende hygroskopische Flüssigkeit der Dichte 1,261, die bei $18,2^{\circ}\text{C}$ erstarrt. Glycerin war ursprünglich nur ein Nebenprodukt der Fettverseifung, wird heute aber in großen Mengen technisch synthetisiert. Die meisten technischen Verfahren gehen von Propen aus, das über die Zwischenstufen Allylchlorid, Epichlorhydrin zu Glycerin verarbeitet wird. Ein weiteres technisches Verfahren ist die Hydroxylierung von Allylalkohol mit Wasserstoffperoxid am WO_3 -Kontakt über die Stufe des Glycids.

Trimethylolpropan [TMP, Etriol, Ettriol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan] ist chemisch exakt bezeichnet 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol und gelangt in Form farbloser, hygroskopischer Massen mit einem Schmelzpunkt von $57-59^{\circ}\text{C}$ und einem Siedepunkt von 160°C (7 hPa) in den Handel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, aber unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Herstellung erfolgt durch Reaktion von Formaldehyd mit Butyraldehyd in Gegenwart von Alkalien.

Pentaerythrit [2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, Penta, PE] ist ein weißes, kristallines Pulver mit süßlichem Geschmack, das nicht hygroskopisch und brennbar ist und eine Dichte von 1,399, einen Schmelzpunkt von 262 °C sowie einen Siedepunkt von 276 °C (40 hPa) aufweist. Pentaerythrit ist gut löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Benzol, Tetrachlormethan, Ether, Petrolether. Technisch wird Pentaerythrit durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetaldehyd in wäßriger Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder auch NaOH bei 15–45 °C hergestellt. Dabei findet zunächst eine gemischte Aldol-Reaktion statt, bei der Formaldehyd als Carbonyl-Komponente, Acetaldehyd als Methylen-Komponente reagiert. Aufgrund der hohen Carbonyl-Aktivität des Formaldehyds tritt die Reaktion des Acetaldehyds mit sich selbst fast gar nicht ein. Abschließend wird der so gebildete Tris(hydroxymethyl)acetaldehyd mit Formaldehyd in einer gekreuzten Cannizzaro-Reaktion in Pentaerythrit und Formiat umgewandelt.

Mono-, Di-, Triglyceride sind Ester von Fettsäuren, vorzugsweise längerkettiger Fettsäuren mit Glycerin, wobei je nach Glyceridtyp eine, zwei oder drei OH-Gruppen des Glycerins verestert sind. Als Säurekomponente, mit der das Glycerin in erfindungsgemäß als Weichmacher einsetzbaren Mono-, Di- oder Triglyceriden verestert sein kann, kommen beispielsweise Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure usw.. Bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Verbindung der Einsatz von Fettsäuren wie Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure) sowie die ungesättigten Seizes 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure ((Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure) in Betracht. Aus Kostengründen können auch direkt die nativen Fettstoffe (Triglyceride) oder die modifizierten nativen Fettstoffe (teihydrolysierte Fette und Öle) eingesetzt werden. Alternativ können auch durch Spaltung nativer Fette und Öle Fettsäuregemische hergestellt und anschließend getrennt

werden, wobei die gereinigten Fraktionen später wiederum zu Mono-, Di- oder Triglyceriden umgesetzt werden. Säuren, die hier mit dem Glycerin verestert sind, sind insbesondere Kokosölsäure (ca. 6 Gew.-% C₈, 6 Gew.-% C₁₀, 48 Gew.-% C₁₂, 18 Gew.-% C₁₄, 10 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 8 Gew.-% C_{18'}, 1 Gew.-% C_{18''}), Palmkernölsäure (ca. 4 Gew.-% C₈, 5 Gew.-% C₁₀, 50 Gew.-% C₁₂, 15 Gew.-% C₁₄, 7 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₈, 15 Gew.-% C_{18'}, 1 Gew.-% C_{18''}), Talgfettsäure (ca. 3 Gew.-% C₁₄, 26 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C_{16'}, 2 Gew.-% C₁₇, 17 Gew.-% C₁₈, 44 Gew.-% C_{18'}, 3 Gew.-% C_{18''}, 1 Gew.-% C_{18'''}), gehärtete Talgfettsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 28 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 63 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C_{18'}), technische Ölsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 3 Gew.-% C₁₄, 5 Gew.-% C₁₆, 6 Gew.-% C_{16'}, 1 Gew.-% C₁₇, 2 Gew.-% C₁₈, 70 Gew.-% C_{18'}, 10 Gew.-% C_{18''}, 0,5 Gew.-% C_{18'''}), technische Palmitin/Stearinsäure (ca. 1 Gew.-% C₁₂, 2 Gew.-% C₁₄, 45 Gew.-% C₁₆, 2 Gew.-% C₁₇, 47 Gew.-% C₁₈, 1 Gew.-% C_{18'}) sowie Sojabohnenölsäure (ca. 2 Gew.-% C₁₄, 15 Gew.-% C₁₆, 5 Gew.-% C₁₈, 25 Gew.-% C_{18'}, 45 Gew.-% C_{18''}, 7 Gew.-% C_{18'''}).

Als weitere Weichmacher kommen auch Tenside, insbesondere Niotenside, in Betracht. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Mit besonderem Vorzug werden als Weichmacher nichtionische Tenside eingesetzt, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Demzufolge sind bevorzugte Umhüllungen dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, eingesetzt werden.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

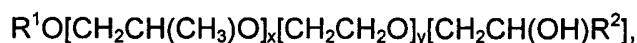
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach wird/werden in besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren ethoxylierte(s) Niotensid(e) eingesetzt, das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Weiter bevorzugte nichtionische Tenside genügen der Formel



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R² einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Weitere bevorzugt als Weichmacher einzusetzende Substanzen können Glycerincarbonat, Propylenglycol und Propylencarbonat sein.

Glycerincarbonat ist durch Umesterung von Ethylencarbonat oder Dimethylcarbonat mit Glycerin zugänglich, wobei als Nebenprodukte Ethylenglycol bzw. Methanol anfallen. Ein weiterer Syntheseweg geht von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) aus, das unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren mit CO_2 zu Glycerincarbonat umgesetzt wird. Glycerincarbonat ist eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von $1,398 \text{ gcm}^{-3}$, die bei $125\text{-}130^\circ\text{C}$ ($0,15 \text{ mbar}$) siedet.

Vom Propylenglycol existieren zwei Isomere, das 1,3-Propandiol und das 1,2-Propandiol. 1,3-Propandiol (Trimethylenglykol) ist eine neutrale, farb- und geruchlose, süß schmeckende Flüssigkeit der Dichte $1,0597$, die bei -32°C erstarrt und bei 214°C siedet. Die Herstellung von 1,3-Propandiol gelingt aus Acrolein und Wasser unter anschließender katalytischer Hydrierung.

Technisch weitaus bedeutender ist 1,2-Propandiol (Propylenglykol), das eine ölige, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, der Dichte $1,0381$ darstellt, die bei -60°C erstarrt und bei 188°C siedet. 1,2-Propandiol wird aus Propylenoxid durch Wasseranlagerung hergestellt.

Propylencarbonat ist eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit, mit einer Dichte von $1,21 \text{ gcm}^{-3}$, der Schmelzpunkt liegt bei -49°C , der Siedepunkt bei 242°C . Auch Propylencarbonat ist großtechnisch durch Reaktion von Propylenoxid und CO_2 bei 200°C und 80 bar zugänglich.

Als zusätzliche Additive, die vorzugsweise in bei Raumtemperatur fester Form vorliegen, sind insbesondere hochdisperse Kieselsäuren geeignet. Hier bieten sich pyrogene Kieselsäuren wie das handelsübliche Aerosil® oder Fällungskieselsäuren an. Besonders

bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (vorzugsweise hochdisperse) Kieselsäure, Dispersionspulver, hochmolekulare Polyglycole, Stearinsäure und/oder Stearinsäuresalze, und/oder aus der Gruppe der anorganischen Salze wie Natriumsulfat, Calciumchlorid und/oder aus der Gruppe der Inclusionsbildner wie Urea, Cyclodextrin und/oder aus der Gruppe der Superadsorber wie (vorzugsweise vernetzte) Polyacrylsäure und/oder deren Salze wie Cabloc 5066/CTF sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Die wasserlöslichen Umhüllungen können ihrerseits noch Sprengmittel enthalten, die durch ihre Quellung den Zerfall der Folie beschleunigen. Überdies können diese Substanzen eine „Dochtfunktion“ ausüben, die ein Durchdringen der Umhüllung beim Kontakt mit Wasser beschleunigt und damit die Quellung des in der Tablette enthaltenen quellbaren Sprengmittels.

Die wasserlösliche Umhüllung kann aus den vorstehend genannten Materialien bzw. deren Mischungen durch Spritzguß- oder Blasform-Verfahren gewonnen werden. Das Gießen kann dabei sowohl aus der Schmelze als auch aus einer Lösung mit anschließendem Trocknen erfolgen. Auch andere Methoden zur formgebenden Kunststoffverarbeitung sind geeignet. Aus Gründen der Verfahrensökonomie ist es allerdings bevorzugt, daß die wasserlösliche Umhüllung der erfindungsgemäßen Tabletten aus einem Folienmaterial gebildet wird, dessen Dicke 10 bis 100 µm, vorzugsweise 20 bis 75 µm und insbesondere 30 bis 50 µm, beträgt.

Die Umhüllung liegt an der Tablette in engem Kontakt an, wobei die Umhüllung jedoch von einer auf die Tablette aufgetragenen Beschichtung verschieden ist. Der Gehalt der Tablette an quellbarem Desintegrationshilfsmittel führt dazu, daß, sobald die im Inneren der Umhüllung befindliche Tablette in Kontakt mit Wasser gelangt, d.h. bei Bildung der ersten Leckstelle in der Umhüllung oder bei deren bloßer Durchfeuchtung, die Tablette sich ausdehnt, wobei die Umhüllung gesprengt wird und dabei die Tablette gänzlich dem umgebenden Wasser ausgesetzt wird. Dieser Effekt ist so schnell, daß die nachfolgende Einspülung über die Einspülkammer nicht behindert wird, was ein rückstandsfreies Einspülen ermöglicht.

Für die erfindungsgemäßen umhüllten Tabletten ist es wichtig, daß die Umhüllung an jeder Stelle der Tabletten dicht an deren Oberfläche anliegt. Idealerweise steht die Umhüllung sogar unter Spannung, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Dieses dichte Anliegen der Umhüllung ist förderlich für den Zerfall: Beim ersten Kontakt mit Wasser wird die Umhüllung an irgendeiner Stelle eine geringe Menge Wasser durchlassen, wobei sie sich zunächst überhaupt nicht zu lösen braucht. An dieser Stelle beginnt das in der Tablette enthaltene Sprengmittel zu quellen. Dies führt dazu, daß die Umhüllung nun infolge der Volumenzunahme der Tablette schlagartig aufreißt und die Tablette freigibt. Bei einer nicht eng anliegenden Umhüllung funktioniert der hier beschriebene Mechanismus nicht, da die Tablette quellen kann, ohne daß die Umhüllung dadurch gesprengt würde. Dabei ist der Einsatz eines quellbaren Desintegrationsmittels einem gasentwickelnden System überlegen, da dessen sprengende Wirkung in jedem Fall zu einem Aufreißen der Umhüllung führt. Bei einem gasentwickelnden System kann die Sprengwirkung durch Entweichen des Gases aus einer Leckstelle der Umhüllung „verpuffen“.

Erfindungsgemäße bevorzugte Tabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Tablette und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche der Tablette 0,1 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 250 µm und insbesondere 2,5 bis 100 µm, beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Folienumhüllung zunächst lose um eine Tablette gelegt und verschweißt und dann auf die Tablette aufgeschrumpft, so daß ein enger Kontakt zwischen der Folienverpackung und dem Reinigungsmittelkonzentrat gegeben ist. Demzufolge sind erfindungsgemäße Tabletten dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf die Tablette aufgeschrumpfte Folienverpackung ist.

Die erfindungsgemäßen Tabletten können, wie eingangs erwähnt, Grund-, Roh- und/oder Aktivstoffe aus den Bereichen der Baustoffe, der Pharmazeutika, insbesondere im Bereich der Tiergesundheit, der Kosmetika, der Agrarmittel, wie der Futter-, Pflanzenschutz- oder Düngemittel, der Klebstoffe, der Farbstoffe, der Lebensmittel und/oder der Körperpflegemittel enthalten. Bevorzugt werden jedoch solche Tabletten, welche neben dem quellfähigen Desintegrationshilfsmittel weitere üblichen Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, welche in der Folge kurz beschrieben

werden. Zwar ist es auch möglich, sogenannte Brausesysteme in diese erfindungsgemäß bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten zu inkorporieren, es hat sich aber gezeigt, daß diese Systeme sich eher störend auf die Einspülbarkeit, insbesondere von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, auswirken und aus oben beschriebenem Grund wenig wirksam sind, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Tabletten frei von gasentwickelnden Brausesystemen sind.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten vorzugsweise Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht bei Textilwaschmitteln Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten liegt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Nichtionische Tenside wurden weiter oben bereits als optionale Weichmacher für die Umhüllung beschrieben. Dieselben Substanzen lassen sich in den Tabletten auch als waschaktive Substanzen einsetzen.

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

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

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der

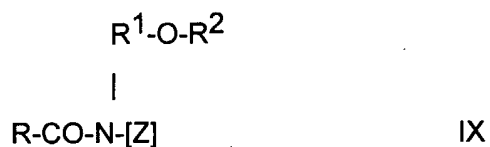
Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehenden Formel VIII,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehenden Formel IX,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei

Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

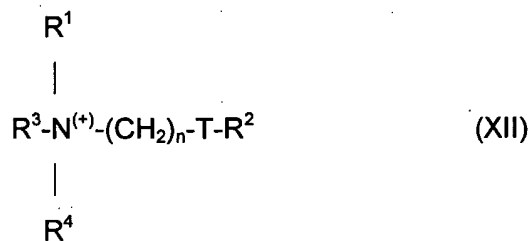
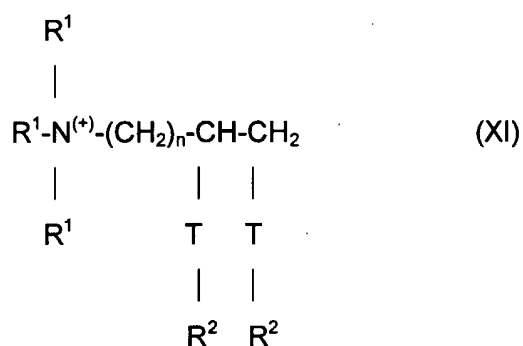
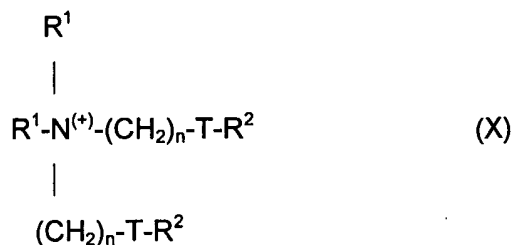
[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt bevorzugter für die Textilwäsche geeigneter erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten an nichtionischen Tensiden beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% und insbesondere 9 bis 14 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

In maschinellen Geschirrspülmitteln werden vorzugsweise schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. In Waschmitteln haben diese Tenside hingegen eine deutlich höhere Bedeutung. Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln X, XI oder XII enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in

Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

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

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

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

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

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

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

Der Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Textilwaschmittel an anionischen Tensiden beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 22 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer,

Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind insbesondere Phosphate, Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Der Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist erfindungsgemäß möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen

Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ($(\text{KPO}_3)_x$)] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

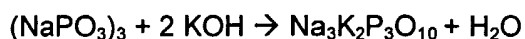
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815$ – $1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und

verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% P_2O_5$, $25\% K_2O$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus

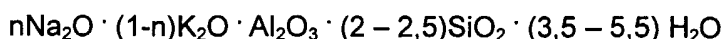
Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt,.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie

Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallinat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Weitere wichtige Gerüststoffe sind insbesondere die Carbonate, Citrate und Silikate. 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 Alkalicarbonate, 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.

Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. 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.-%).

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizählig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbilder sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyamine, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrioltriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der

entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),
- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylen-triaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein können, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 500 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden weiter unten ausführlich beschrieben.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. 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 Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

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

Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Erfindungsgemäße Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. 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 darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden 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.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl₂ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des

Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 5 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

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

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten

Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,05 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Die erfindungsgemäßen Mittel können — auch mit weiteren Zusatznutzen ausgestattet werden. Hier sind beispielsweise farbübertragungsinhibierende Zusammensetzungen, Mittel mit „Anti-Grau-Formel“, Mittel mit Bügelerleichterung, Mittel mit besonderer Duffreisetzung, Mittel mit verbesserter Schmutzablösung bzw. Verhinderung von Wiederanschmutzung, antibakterielle Mittel, UV-Schutzmittel, farbauffriusende Mittel usw. formulierbar. Einige Beispiele werden nachstehend erläutert:

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern. Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind

Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten durch eine Reihe von Vorteilen aus: Sie besitzen ein ästhetisches Aussehen, haben Vorteile bei der Handhabung (Convenience), da bei der Anwendung kein Müll zu entsorgen ist, sie vermeiden einen Kontakt des Verbrauchers zu den Wirkstoffen beim Anfassen der Tablette, besitzen hohe mechanische Stabilität und weisen keinen Abrieb sowie keine Krümel auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen umhüllten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten. Hierzu werden zunächst in an sich bekannter Weise Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten hergestellt. Als Herstellungsmethoden für die Tabletten, insbesondere die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, eignen sich Kristallisation, Formguß, Spritzguß, reaktive oder thermische Sinterung, (Co)Extrusion, Verprillung, Pastillierung, oder Kompaktierungsverfahren wie die Kalandrierung oder Tablettierung. Die Herstellung der Tabletten durch Tablettierung ist im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt.

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

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

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

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis

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

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektroliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der

Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS. D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Tabletten ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflösen.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. 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 sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper 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 beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Formkörper auch in Form von Ringkerntabletten, Kernmanteltabletten oder sogenannten „bulleye“-Tabletten hergestellt werden. Eine Übersicht über solche Ausführungsformen mehrphasiger Tabletten ist in

der EP 055 100 (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmittletablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper von der einfachen Mehrphasetablette bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

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

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

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

- Das erfindungsgemäße Umhüllen der Tabletten mit einer eng anliegenden Umhüllung besitzt den weiteren Vorteil, daß die Preßdrücke gesenkt werden können. Durch die stramme Umhüllung wird die Stabilität der Tabletten erheblich verbessert: Tablettenbruch und Kantenbruch werden verhindert, die Friabilität (Abriebneigung) wird auf null reduziert. Diese erhöhte Stabilität ermöglicht eine Verpackung in loser Schüttung im sekundär-Pack, beispielsweise einem Karton. Da die stramme Umhüllung die Tablette mechanisch stabiler macht, kann die Härte der Tablette reduziert werden. Dadurch kann Sprengmittel eingespart werden, die Formel somit kompakter gestaltet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit ein Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, das durch die Schritte

- a) Auflegen einer wasserlöslichen Folie auf ein Form(en)werkzeug;
- b) Einlegen von Tabletten (n) in die Form(en);

- c) Auflegen einer weiteren wasserlöslichen Folie auf die Tablette(n) in der/den Form(en);
- d) Versiegeln und optionales Schneiden der Folien
gekennzeichnet ist.

Nach der Herstellung der Tabletten werden diese in Formen überführt, welche die Tabletten aufnehmen können. Die Formwerkzeuge können dabei als Einzeleinheiten gestaltet sein, es ist aber auch möglich und aus Gründen der Verfahrensökonomie bevorzugt, Formwerkzeuge einzusetzen, die eine Vielzahl von Formen aufweisen. Über diese Formen wird eine wasserlösliche Folie gelegt, die nachfolgend durch das Einlegen der Tablette(n) in die Form(en) mit in die Form eingedrückt wird.

Alternativ kann die Folie vor dem Einlegen der Tablette durch Unterstützung mit Erwärmung und/oder Vakuum in die Form eingelegt werden. Hier sind bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einlegen der Tablette(n) in Schritt b) durch Anwärmen der Folie und/oder Anlegen eines Vakuums unterstützt wird.

Die Höhe der Form bestimmt dabei die Position der später erzeugten Siegelnaht. In einem zweiten Schritt wird die folienausgekleidete oder -bedeckte Form mit einer Tablette befüllt. Über die mit der Tablette befüllte Form wird ein zweites Blatt der Folie gelegt und anschließend mit einem Siegelwerkzeug gespannt und mit der unteren Folie zusammengesiegelt.

Wenn die in die Form eingelegte Tablette bündig mit der Formoberseite abschließt, entsteht die Siegelnaht als „Krempe“ an einer Stirnfläche der Tablette. Hier kann zur Siegelung eine einfache Platte benutzt werden, die allerdings den Nachteil besitzt, daß auch die Folie, die die Oberseite der Tablette bedeckt, dem Wärmeeinfluß ausgesetzt wird.

Alternativ kann man die Siegelnaht aber auch so gestalten, daß sie an der Mantelfläche der Tablette entlangläuft. In diesem Fall steht die Tablette aus der Form heraus, und der über den aus der Form herausstehenden Teil der Tablette wird mit einer weiteren Folie belegt. Die Siegelung kann nunmehr nicht mit einem plattenartigen Siegelwerkzeug

erfolgen, sondern erfolgt mit einem ringförmigen Werkzeug. Diese Verfahren hat den Vorteil, daß die Absenkung des ringförmigen Siegelwerkzeugs die obere Folie zusätzlich straff spannt. Zudem ist die Wärmeeinwirkung auf die Tablette gegenüber eine „Heizplatte“ deutlich reduziert.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Tablette(n) in Schritt b) nach dem Einlegen in die Form(en) nicht bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, sondern aus ihr herausragt/-ragen., wobei in bevorzugten Verfahren die Versiegelung mit (einem) ringförmigen Siegelwerkzeug(en) erfolgt, das/die (eine) Öffnungsfläche(en) aufweist/-weisen, durch die die Tablette hindurchpaßt/-passen.

Der Begriff „ringförmiges Siegelwerkzeug“ ist dabei nicht auf kreisrunde „Ringe“ im engeren Sinne beschränkt. Vielmehr umfaßt dieser Begriff auch rechteckige oder quadratische, ovale, dreieckige oder andere, auch völlig irreguläre Formen. Das ringförmige Siegelwerkzeug muß lediglich der Form der einzusiegelnden Tabletten derart angepaßt sein, daß es über die Tablette gestülpt werden kann. Idealerweise liegt es dabei über die gesamte Mantelfläche der Tablette dicht an der Mantelfläche an.

Bei dieser Verfahrensvariante ist es ästhetisch nachteilig, daß die Siegelnaht absteht. Einmal ist sie dem ästhetischen Erscheinungsbild des Produktes abträglich, zum anderen könnte sie dem Verbraucher suggerieren, daß die Umhüllung vor der Anwendung des Produktes entfernt werden müßte. Diese kann durch einen weiteren Verfahrensschritt beseitigt werden, indem sie mit einem ringförmigen Siegelwerkzeug an die Mantelfläche der Tablette angelegt und festgesiegelt wird.

Daher enthält eine andere Ausführungsform keine abstehende Siegelnaht. Diese wird entweder so auf der Mantelfläche angelegt, daß sie nicht oder nur kaum erkennbar ist oder es wird ein Verfahren zum Einbringen der Tablette in die Umhüllung angewandt, das keine abstehende Siegelnaht erkennen läßt.

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensvariante zur Herstellung von Umhüllungen mit nicht oder kaum erkennbarer Naht sieht daher vor, die Siegelnaht während der Einsiegelung an die Mantelfläche der Tablette anzusiegeln. Dieses bevorzugte Verfahren

ist dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette(n) in Schritt b) nach dem Einlegen in die Form(en) bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, wobei die Tablette während des Siegelstschritts d) angehoben wird, wodurch die Siegelnaht an die Mantelfläche der Tablette angesiegelt wird.

Hierbei wird die Oberfolie, die auf der Form, in der sich Unterfolie und Tablette befinden, mit einem ringförmigen Siegelwerkzeug, das auf seiner Innenseite auf Siegeltemperatur gebracht wurde, auf der Oberseite der Form angedrückt, die Tablette wird aus der Form durch das Siegelwerkzeug hindurch herausgeschoben, wobei das Siegelwerkzeug außen an die Mantelfläche der Tablette angedrückt wird und Ober- und Unterfolie miteinander verschweißt. Dabei entsteht eine kaum sichtbare Naht.

Eine weitere Verfahrensvariante sieht vor, die Tabletten zunächst entweder nach den vorstehend offenbarten Verfahren oder nach herkömmlichen Einpackverfahren des Standes der Technik in wasserlösliche Folien zu verpacken und die Folienverpackung danach auf den Formkörper aufzuschumpfen. Diese Schrumpffolie ist eine Folie, die gereckt wurde und sich bei Erwärmung wieder kontrahiert. Hierbei ist es möglich, sehr eng an der Oberfläche der Tablette anliegende Umhüllungen zu erzeugen.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Folie(n) in den Schritten a) und c) vorgereckte Folien eingesetzt werden, die in Schritt d) oder anschließend daran auf die Tablette(n) aufgeschumpft werden.

Neben den vorgenannten bevorzugten Ausführungsformen betrifft diese Anmeldung weitere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere solche Verfahrensvarianten, bei denen die eingesetzte wasserlösliche Folie im Verlaufe des Verfahrens thermischen Einwirkungen ausgesetzt ist.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß eine wasserlösliche Folie vor dem Auflegen auf ein Form(en)werkzeug auf Temperaturen oberhalb von 50°C, vorzugsweise oberhalb von 70°C und insbesondere oberhalb von 90°C, erwärmt wird.

Durch das Erwärmen der Folie vor dem Verformungsvorgang wird das erfindungsgemäße Verfahren erleichtert und das Verfahrensergebnis verbessert. Alternativ zur Erwärmung vor dem Auflegen auf das Form(en)werkzeug oder in Ergänzung dazu kann die Folie während des Umformvorgangs erwärmt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, dadurch gekennzeichnet ist, daß die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einlegen der Tablette(n) in Schritt b) durch Anwärmen der Folie auf Temperaturen von 100 bis 120°C unterstützt wird.

Eine Kombination der beiden letztgenannten bevorzugten Verfahrensvarianten ist möglich und bevorzugt.

Die Versiegelung, die in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt, wird vorzugsweise bei höheren Temperaturen durchgeführt. Hier sind erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, die bei Temperaturen oberhalb von 100°C aber unterhalb von 200°C arbeiten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, bei dem die Versiegelung der Folie in Schritt d) bei Temperaturen von 140°C bis 180°C, vorzugsweise von 150°C bis 170°C und insbesondere bei Temperaturen von 155°C bis 165°C, durchgeführt wird.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die im Form(en)werkzeug zu verformende Folie und die Folie, mit der versiegelt wird, unterschiedliche Materialstärken aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher ein Verfahren, bei dem die wasserlösliche Folie, die im Form(en)werkzeug geformt wird, eine Dicke von 30 bis 80 µm, vorzugsweise von 35 bis 70 µm und insbesondere von 40 bis 60 µm, aufweist.

Die Stärke der Siegelfolie ist vorzugsweise geringer. Hier sind Verfahren bevorzugt, bei denen die wasserlösliche Folie, die in Schritt c) aufgelegt wird, eine Dicke von 20 bis 60 µm, vorzugsweise von 25 bis 50 µm und insbesondere von 30 bis 45 µm, aufweist.

Anstelle einer einlagigen Folie können erfindungsgemäß auch mehrlagige Folienlamine eingesetzt werden. Solche Lamine besitzen den Vorteil, daß die einzelnen Lagen den jeweiligen Umgebungsbedingungen angepaßt werden können. So kann zum Beispiel eine Innenfolie genutzt werden, welche gegenüber der einzufüllenden Zusammensetzung inert ist und keine unerwünschten Reaktionen mit der Füllung eingeht. Eine Außenfolie, welche den Umgebungseinflüssen besser widersteht, kann in einem solchen Zweifolienlaminat die Zusammensetzung vor äußeren Einflüssen schützen. Erfindungsgemäß einsetzbar sind selbstverständlich auch Dreifolienlamine, Vierfolienlamine usw. wobei den einzelnen Folien unterschiedliche Funktionen (mechanische Stabilisierung, Dampfsperre, Optik, Funktionalität durch Inkorporation von Inhaltsstoffen usw.) zugeordnet werden können.

Ein weiteres Verfahren zur engen Umhüllung von Tabletten mit wasserlöslicher Folie besteht darin, Formwalzen einzusetzen, welche Vertiefungen aufweisen, in die die Tabletten hineinpassen. Der Einsatz von Formwalzen ermöglicht mehrerer Verfahrensvarianten. Zum einen können Tabletten auf einem Band aus wasserlöslicher Folie abgelegt und transportiert werden, mit einer weiteren wasserlöslichen Folie bedeckt und an einer bestimmten Stelle der Apparatur mit einer siegelnden Formwalze versiegelt werden. Alternativ kann die zweite wasserlösliche Folie auch erst in der Nähe der siegelnden Formwalze zugeführt werden.

Eine umgekehrte Verfahrensvariante besteht darin, eine wasserlösliche Folie auf eine Formwalze aufzubringen, den folienbedeckten Formen Tabletten zuzuführen und an einer anderen Stelle zugeführte wasserlösliche Folie aufzusiegeln.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren nutzen eine Formwalze in Verbindung mit einer Ebene. Vorteilhafterweise können aber auch zwei gegenläufige Formwalzen benutzt werden, wobei die Formen idealerweise jeweils die Hälfte einer Tablette aufnehmen können. Ein auf diese Weise durchgeführtes Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei Folien aus wasserlöslichem Material durch ein Paar gegenläufiger Formwalzen geführt werden, welche Vertiefungen aufweisen, wobei

- a) die Folien durch die Formwalzen am Rand einer Vertiefung aneinandergesiegelt werden;

- 68 -

- b) eine Tablette zwischen die beiden aneinandergesiegelten Folien eingelegt wird;
- c) die Walzen die folienbedeckte Tablette in einer Vertiefung aufnehmen und dabei mit der Folie überziehen;
- d) die folienbedeckte Tablette am anderen Rand der Vertiefung durch die Formwalze abgesiegelt wird.

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung großer Stückzahlen erfindungsgemäßer Tabletten.

Bei den in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tabletten handelt es sich vorzugsweise um Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, also Tabletten mit mindestens einem wasch- oder reinigungsaktiven Inhaltsstoff, vorzugsweise aus der Gruppe Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten in Haushaltswaschmaschinen oder -geschirrspülmaschinen.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten treten insbesondere bei der Dosierung über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen zu Tage. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten als einspülkammerdosierbare Waschmitteltabletten für Haushaltswaschmaschinen.

Die erwähnten und weitere Vorteile werden anschaulich verdeutlicht bei der Beschreibung von Ausführungsbeispielen, die in der beigefügten Zeichnung dargestellt sind. Darin zeigt

Fig. 1 eine Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Anspruch 15.

In Fig. 1 a) ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in geschnittener Seitenansicht dargestellt. Über eine Form 1 wurde eine Folie 3 gelegt, welche durch das Einlegen einer Tablette 2 in die Form hineingedrückt wurde. Die mit der Folie 3 und der Tablette 2 befüllte Form 1 wird mit einer weiteren Folie 3 abgedeckt und die Folien 3 mit Hilfe eines Siegelwerkzeugs 4 verschweißt und eng an die Tablette angelegt. Das Siegelwerkzeug 4 ist in dieser Abbildung als ringförmiges Siegelwerkzeug dargestellt, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Tablette 2 aber vermeidet.

Fig. 1 b) zeigt eine erfindungsgemäße umhüllte Tablette, mit eng anliegender Umhüllung in geschnittener Seitenansicht, welche nach dem vorstehend beschriebenen Verfahrensablauf erhalten wurde. Die Siegelnaht 5 umläuft dabei die Mantelfläche der Tablette 2 und steht von ihr ab.

In Fig. 2 ist die Verfahrensvariante gemäß Anspruch 15 in geschnittener Seitenansicht dargestellt. In Fig. 2 a) wurde über eine Form 1 eine Folie 3 gelegt, welche durch das Einlegen einer Tablette 2 in die Form hineingedrückt wurde. In diesem Fall schließt die Oberseite der Tablette 2 mit dem Formrand bündig ab.

In Fig. 2 b) wird die mit der Folie 3 und der Tablette 2 befüllte Form 1 mit einer weiteren Folie 3 abgedeckt und die Folien 3 mit Hilfe eines Siegelwerkzeugs 4 verschweißt und eng an die Tablette angelegt. Das Siegelwerkzeug 4 ist in dieser Abbildung als ringförmiges Siegelwerkzeug dargestellt, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Tablette 2 aber vermeidet.

Fig. 2 c) zeigt, daß die Tablette 2 während des Siegelvorgangs aus der Form 1 heraus angehoben wird, wodurch die Siegelnaht 5 an die Tablette angelegt wird, was zu einer glatten Mantelfläche der Tablette 2 führt. Dies ist in geschnittener Seitenansicht in Fig. 2 d) nochmals dargestellt.

Bezugszeichenliste

- 1 Form
- 2 Tablette
- 3 Folien
- 4 Siegelwerkzeug
- 5 Siegelnaht

Beispiele:

Es wurde auf folgende Weise eine Folie aus Hydroxypropyl-Methylcellulose hergestellt:

- Herstellen einer 8%-igen Lösung von MHPC 25 (Hercules) mit 30% (bezogen auf MHPC) PEG 400 als Weichmacher.
- Ausrakeln mit einem 400 μ m-Rakel
- Trocknen bei 50°C
- Ablösen vom Substrat

Es entstand ein transparenter, glänzender Film mit einer Dicke von 30 μ m.

Dieser Film wurde in den nachfolgenden Beispielen zur Umhüllung von Waschmitteltabletten verwendet.

Beispiel 1:

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltene Folie wurde über eine Form gelegt und mit einer handelsüblichen Persil®-Waschmitteltablette in die Form hineingedrückt. Die mit der Folie und der Tablette befüllte Form wurde mit einer weiteren identisch zusammengesetzten Folie abgedeckt und die Folien mit Hilfe eines ringförmigen Siegelwerkzeugs, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Tablette aber vermeidet, verschweißt und eng an die Tablette angelegt.

Analog wurden mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens handelsübliche Persil®-Tabs mit eng anliegenden Folien folgender Typen versehen:

- Synthana PT 40, PT 30
- Hydrolene (Idroplast) LFT 30, LFT 25, LFT 40

Im folgenden wurden die Zerfallszeiten dieser Tabletten mit und ohne Umhüllung bestimmt. Dazu wurden von jeweils 2 gleichartigen Tabletten die Zerfallszeiten nach Eintauchen in Wasser mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Die Zerfallszeiten beim Eintauchen in Wasser lagen bei den unumhüllten Tabs zwischen 10 und 20 s. Die

Zerfallszeiten der umhüllten Tabs lagen zwischen 15 s und 30 s. Man erkennt, daß die Zerfallszeiten durch die Folien nur um 5 – 10 s verlängert werden.

Zum Vergleich: Eine Tablette die in einen Schlauchbeutel derselben Folien verpackt ist, benötigt zum Zerfall eine Zeit von über 1 min, was für eine Dosierung über die Einspülkammer zu lang ist.

Die beschriebenen Tabletten wurden in die Einspülshublade einer handelsüblichen Waschmaschine gegeben (Miele W 918) und ein Normalwaschprogramm gestartet. Sämtliche Tabletten spülten rückstandsfrei ein.

Desweiteren wurden die diametralen Bruchhärten der umhüllten und unumhüllten Tabletten mit einem Tablettenhärtemeßgerät der Firma Schleuniger bestimmt. Dabei lagen die Härten der unumhüllten Tabletten bei ca. 40 N, durch die Umhüllung konnte die Bruchhärte der Formkörper auf 120 N gesteigert werden.

Beispiel 2:

Aus den gleichen Folien wie in Beispiel 1 wurden handelsübliche Persil®-Tabs nach der Verfahrensvariante des Anspruchs 15 umhüllt.

Die betreffenden Folien wurden jeweils über eine Form gelegt und mit einer handelsüblichen Persil®-Waschmitteltablette in die Form hineingedrückt. Die mit der Folie und der Tablette befüllte Form wurde mit einer weiteren identisch zusammengesetzten Folie abgedeckt und die Folien mit Hilfe eines ringförmigen Siegelwerkzeugs, das nur an den Rändern siegelt, eine Erwärmung der folienbedeckten Tablette aber vermeidet, verschweißt und eng an die Tablette angelegt. Beim Siegelvorgang wurde die Tablette aus der Form heraus angehoben, so daß die Siegelnaht an die Mantelfläche der Tablette angesiegelt wurde.

Im folgenden wurden die Zerfallszeiten dieser Tabletten mit und ohne Umhüllung bestimmt. Dazu wurden von jeweils 2 gleichartigen Tabletten die Zerfallszeiten nach Eintauchen in Wasser mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Die Zerfallszeiten beim Eintauchen in Wasser lagen bei den unumhüllten Tabs zwischen 10 und 20 s. Die

Zerfallszeiten der umhüllten Tabs lagen zwischen 15 s und 30 s. Man erkennt, daß die Zerfallszeiten durch die Folien nur um 5 – 10 s verlängert werden.

Die beschriebenen Tabletten wurden in die Einspülshublade einer handelsüblichen Waschmaschine gegeben (Miele W 918) und ein Normalwaschprogramm gestartet. Sämtliche Tabletten spülten rückstandsfrei ein.

Patentansprüche:

1. Tablette, umfassend eine wasserlösliche Umhüllung, welche in engem Kontakt an der Tablette anliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette mindestens ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel enthält.
2. Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein quellfähiges Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält.
3. Tablette nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, insbesondere MC, HEC, HPC, HPMC und/oder CMC, und/oder Copolymere sowie deren Mischungen, umfaßt.
4. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
5. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.
6. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder

deren Molekulargewichtsverhältnis MG(50%) zu MG(90%) zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

7. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) umfaßt, die einen Substitutionsgrad (durchschnittliche Anzahl von Methoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,4 bis 1,9, und eine molare Substitution (durchschnittliche Anzahl von Hydroxypropoxygruppen pro Anhydroglucose-Einheit der Cellulose) von 0,1 bis 0,3, vorzugsweise von 0,15 bis 0,25, aufweist.
8. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung aus einem Folienmaterial gebildet wird, dessen Dicke 10 bis 100 µm, vorzugsweise 20 bis 75 µm und insbesondere 30 bis 50 µm, beträgt.
9. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Tablette und wasserlöslicher Umhüllung über die gesamte Fläche der Tablette 0,1 bis 1000 µm, vorzugsweise 0,5 bis 500 µm, besonders bevorzugt 1 bis 250 µm und insbesondere 2,5 bis 100 µm, beträgt.
10. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine auf die Tablette aufgeschrunpfte Folienverpackung ist.
11. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei von gasentwickelnden Brausesystemen ist.
12. Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Auflegen einer wasserlöslichen Folie auf ein Form(en)werkzeug;
 - b) Einlegen der Tablette(n) in die Form(en);
 - c) Auflegen einer weiteren wasserlöslichen Folie auf die Tablette(n) in der/den Form(en);
 - d) Versiegeln und optionales Schneiden der Folien.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einlegen der Tablette(n) in Schritt b) durch Anwärmen der Folie und/oder Anlegen eines Vakuums unterstützt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette(n) in Schritt b) nach dem Einlegen in die Form(en) nicht bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, sondern aus ihr herausragt/-ragen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette(n) in Schritt b) nach dem Einlegen in die Form(en) bündig mit der Formoberseite abschließt/-schließen, wobei die Tablette während des Siegelschritts d) angehoben wird, wodurch die Siegelnaht an die Mantelfläche der Tablette angesiegelt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelung mit (einem) ringförmigen Siegelwerkzeug(en) erfolgt, das/die (eine) Öffnungsfläche(en) aufweist/-weisen, durch die die Tablette hindurchpaßt/-passen.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Folie(n) in den Schritten a) und c) vorgereckte Folien eingesetzt werden, die in Schritt d) oder anschließend daran auf die Tablette(n) aufgeschrumpft werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine wasserlöslichen Folie vor dem Auflegen auf ein Form(en)werkzeug auf Temperaturen oberhalb von 50°C, vorzugsweise oberhalb von 70°C und insbesondere oberhalb von 90°C , erwärmt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Verformung der wasserlöslichen Folie durch das Einlegen der Tablette(n) in Schritt b) durch Anwärmen der Folie auf Temperaturen von 100 bis 120°C unterstützt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Versiegelung der Folie in Schritt d) bei Temperaturen von 140°C bis 180°C,

vorzugsweise von 150°C bis 170°C und insbesondere bei Temperaturen von 155°C bis 165°C, durchgeführt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Folie, die im Form(en)werkzeug geformt wird, eine Dicke von 30 bis 80 µm, vorzugsweise von 35 bis 70 µm und insbesondere von 40 bis 60 µm, aufweist.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Folie, die in Schritt c) aufgelegt wird, eine Dicke von 20 bis 60 µm, vorzugsweise von 25 bis 50 µm und insbesondere von 30 bis 45 µm, aufweist.
23. Verfahren zur Herstellung mit wasserlöslichen Umhüllungen eng umhüllter Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Folien aus wasserlöslichem Material durch ein Paar gegenläufiger Formwalzen geführt werden, welche Vertiefungen aufweisen, wobei
 - a) die Folien durch die Formwalzen am Rand einer Vertiefung aneinandergesiegelt werden;
 - b) eine Tablette zwischen die beiden aneinandergesiegelten Folien eingelegt wird;
 - c) die Walzen die folienbedeckte Tablette in einer Vertiefung aufnehmen und dabei mit der Folie überziehen;
 - d) die folienbedeckte Tablette am anderen Rand der Vertiefung durch die Formwalze abgesiegelt wird.
24. Verwendung von Tabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Haushaltswaschmaschinen oder -geschirrspülmaschinen.
25. Verwendung von Tabletten nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als einspülkammerdosierbare Waschmitteltabletten für Haushaltswaschmaschinen.

Fig. 1

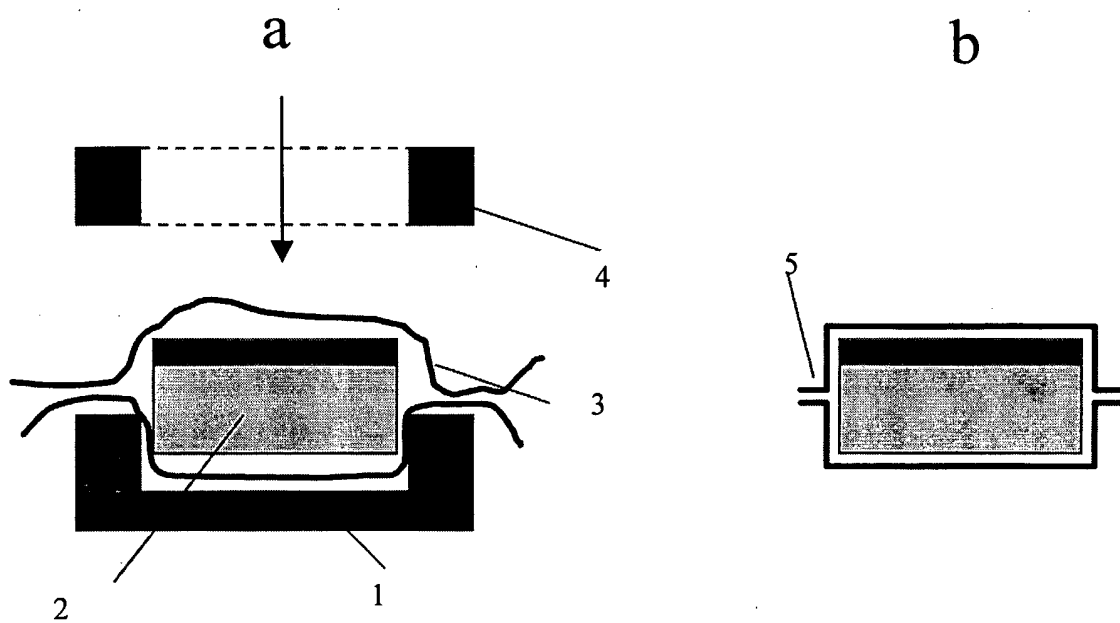


Fig. 2

