



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 17/00, 3/39, B65D 65/40, 81/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23557</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07665</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1999 (12.10.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 48 457.7 21. Oktober 1998 (21.10.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Am Nordbad 88, D-44805 Bochum (DE). SEM- RAU, Markus [DE/DE]; Ilooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE). BARTHEL, Wolfgang [DE/DE]; Schlieperstrasse 23a, D-40764 Langenfeld (DE). KÜNZEL, Werner [DE/DE]; Eichenfeldstrasse 65, D-40764 Langenfeld (DE). JEBENS, Heinke [DE/DE]; Itterstrasse 35, D-40589 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: WASHING AND CLEANING AGENT SHAPED BODIES/PACKAGING COMBINATION</p> <p>(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER/VERPACKUNG-KOMBINATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a combination comprised of one or more washing and cleaning agent shaped bodies, which contain(s) a percarbonate bleaching agent, and comprised of a packaging system containing the washing and cleaning agent shaped bodies. Said packaging system has a moisture-vapor permeability rate which ranges from 0.1 g/m²/day to less than 20 g/m²/day when the packaging system is stored at a temperature of 23 °C and at a relative equilibrium moisture of 85 %. In combinations of this type, the washing and cleaning agent shaped bodies have a high degree of hardness and short disintegration times.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Kombination aus (einem) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n); welche(r) ein Percarbonat-Bleichmittel enthält und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, das eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23 °C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85 % gelagert wird. In solchen Kombinationen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hohe Härten und kurze Zerfallszeiten auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

„Wasch- und Reinigungsmittelformkörper /Verpackung-Kombination“

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche Percarbonat enthalten und zur Gewährleistung besserer Zerfallszeiten bei gleichzeitig hohen Härten mit einem speziellen Verpackungssystem kombiniert werden. Insbesondere betrifft die Erfindung solche speziell verpackten Formkörper wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten, Bleichtabletten oder Wasserenthärtertabletten mit Percarbonat.

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

Insbesondere die Dichotomie zwischen einem genügen harten Formkörper und einer hinreichend schnellen Zerfallszeit ist dabei ein zentrales Problem. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrücke 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 übliche 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 der Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zur Entfaltung einer Bleich- und Reinigungsleistung Bleichmittel, wobei Natriumperborat-Monohydrat und -Tetrahydrat bislang die größte Bedeutung haben. Dennoch besteht zunehmend Interesse an anderen Bleichmitteln, unter denen das Natriumpercarbonat wiederum eine herausragende Bedeutung hat. Natriumpercarbonat ist für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln ein gut geeignetes Bleichmittel, da es sich schnell und vollständig in Wasser löst, bezogen auf sein Gewicht viel Sauerstoff freisetzen kann und nach der Freisetzung des Sauerstoffs als Carbonat-Quelle eine zusätzliche Builderfunktion übernimmt.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche Natriumpercarbonat enthalten, sind im Stand der Technik bereits beschrieben. So beschreibt die **EP-A-0 481 793** (Unilever) Waschmitteltabletten, in denen einzelne Inhaltsstoffe getrennt von anderen vorliegen. Die in dieser Schrift offenbarten Waschmitteltabletten enthalten Natriumpercarbonat, das von allen anderen Komponenten, die seine Stabilität beeinflussen könnten, räumlich getrennt vorliegt. Angaben zur Verpackung der Formkörper sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

Die ältere deutsche Patentanmeldung **DE 198 06 200.1** (Henkel) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, welche Bleichmittel mit einer mittleren Teilchengröße oberhalb von 400 μm enthalten und vorzugsweise frei von Anteilen unter 200 μm sind. Als Beispiele und Vergleichsbeispiele werden in dieser Anmeldung lediglich Formkörper offenbart, die Natriumperborat enthalten. Auch in dieser Schrift finden sich keinerlei Angaben zur Verpackung der Formkörper.

Im Stand der Technik wird oftmals eine gewisse Instabilität des Natriumpercarbonats hervorgehoben, die seinen Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln beschränkt. Lösungsansätze zu dieser Problematik werden beispielsweise in der Beschichtung des kristallinen

Produkts, in der Zugabe von Stabilisierungsmitteln während des Herstellprozesses bzw. in einer Kombination dieser beiden Maßnahmen gesehen. Der zur Stabilisierung und/oder Beschichtung von Natriumpercarbonat existierende Technik befaßt sich nicht mit der Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeiten von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.

Ein interessanter Ansatz, um die Stabilität von Natriumpercarbonat über längere Lagerzeiten hinweg zu gewährleisten, wird in der **EP-B-0 634 484** (Procter & Gamble) gegeben: In dieser Schrift wird die Kombination aus einer granularen Waschmittelzusammensetzung und einem Verpackungssystem beschrieben, um Aktivsauerstoff-Verluste aus dem Percarbonat zu vermeiden. Auch in dieser Schrift finden sich weder Angaben zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, noch wird das Problem zu hoher Zerfallszeiten bei hohen Härten erwähnt.

Die internationale Patentanmeldung **WO98/40464** (Unilever) beschreibt eine Kombination aus mindestens einer Tablette aus verpreßtem teilchenförmigen Waschmittel, welche mindestens 24 Stunden in einem Verpackungssystem mit einer Feuchtigkeitsdurchlässigkeitsrate von weniger als $20 \text{ g/m}^2/24 \text{ h}$ gelagert wird. Nach den Angaben dieser Schrift erhöht sich durch diese Kombination die Härte der Tabletten bei Lagerung, während die Auflöszeiten sich verringern. Obwohl die Zerfallszeit der Tabletten nach den Angaben dieser Schrift unter mechanischer Einwirkung (Rühren) gemessen wird, liegen alle Zerfallszeiten z.T. weit über 2 Minuten. Solche hohen Zerfallszeiten machen die in dieser Schrift offenbarten Formkörper für eine Dosierung über die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen unbrauchbar, da sie nicht hinreichend schnell zerfallen und sich somit nicht einspülen lassen. Der Einsatz von Natriumpercarbonat wird in dieser Schrift ebenfalls nicht erwähnt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Vorteile des Einsatzes von Natriumpercarbonat in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zu nutzen und dabei Formkörper bereitzustellen, die sich durch hohe Härten bei gleichzeitig kurzen Zerfallszeiten auszeichnen. Neben der Überwindung dieser Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeit sollten die Formkörper derart kurze Zerfallszeiten aufweisen, daß eine Dosierung über die

Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen problemlos und rückstandsfrei möglich ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die oben genannten Aufgaben durch das Einpacken eines oder mehrerer percarbonathaltiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in spezielle Verpackungssysteme lösen lassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus (einem) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n); welche(r) ein Percarbonat-Bleichmittel enthält und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, wobei das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung Natriumpercarbonat. Dabei ist „Natriumpercarbonat“ eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlen-säure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte 2,14 gcm⁻³, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt, weshalb sie auch im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Verwendung findet.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierhilfsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Das Natriumpercarbonat Bleichmittel wird in Abhängigkeit vom gewünschten Produkt in variierenden Mengen in den erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem eingesetzt. Übliche Gehalte liegen dabei zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 40 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper.

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

Zusätzlich zum erfindungsgemäß in den Formkörpern enthaltenen Percarbonat-Bleichmittel können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, welche weiter unten beschrieben werden.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m²/Tag bis weniger als 20 g/m²/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[\text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm², x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m³ angegeben. So ist beispielsweise 1 m³ Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur

entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m^3 Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = $(12/14,4) \cdot 100 = 83\%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2\%$ r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittel-

formkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzelne oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff „flow pack“ eingebürgert. Solche „flow packs“ können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnaht oder als Beutel mit Mittelnaht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gege-

benenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193*, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertes Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 μm , vorzugsweise von 20 bis 100 μm und insbesondere von 25 bis 50 μm .

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen

von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Abhängig vom Verwendungszweck der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in der erfindungsgemäßen Kombination enthalten diese weitere Inhaltsstoffe, wobei insbesondere Bleichaktivatoren für die meisten Anwendungsgebiete in den Formkörpern enthalten sind.

Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

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

carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Formkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylenylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

Neben den genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Inhaltsstoffe enthalten, deren Mengen sich nach dem Verwendungszweck der Formkörper richten. So sind insbesondere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, der Gerüststoffe und der Polymere für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper geeignet. Dem Fachmann wird es auch hier keine Schwierigkeiten bereiten, die einzelnen Komponenten und ihre Mengengehalte auszuwählen. So wird eine Universalwaschmitteltablette höhere Mengen an Tensid(en) enthalten, während bei einer Bleichmitteltabletten auf deren Einsatz eventuell sogar ganz verzichtet

werden kann. Auch die Menge an Gerüststoff(en), die eingesetzt werden, variiert je nach beabsichtigtem Verwendungszweck.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Kombinationen ist/sind der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n), welche Tensid(e) und Gerüststoff(e) enthält/enthalten.

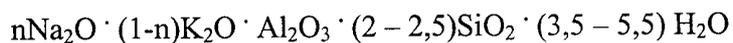
In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen-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

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

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

weisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, 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-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



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

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen 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. Pentakaliumtri-

phosphat (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.

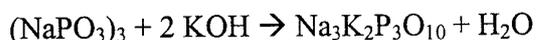
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust 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. Dinatriumhydrogenphosphat 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 $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend $19\text{--}20\% \text{P}_2\text{O}_5$) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend $39\text{--}40\% \text{P}_2\text{O}_5$) 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 $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, 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 $>200^\circ$ 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), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 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, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ 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, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) 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.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern 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 milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder 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 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis

10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerer 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.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

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 Copolymerer sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und 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, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie 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. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. 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. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

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 Schwermetallbindervermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere

re zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e).

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

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-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 Fett-

säuren 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 C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-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 C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-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 C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

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

es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

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

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

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

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

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

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

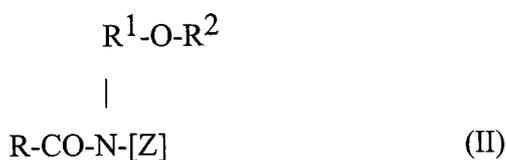
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und

3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

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



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, 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 reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

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

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

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

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

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

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

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

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogramulierter Form enthalten, werden in der deutschen Patentanmeldung **DE 197 10 254** (Henkel) beschrieben. Solche Formkörper sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Demnach ist erfindungsgemäß eine Kombination besonders bevorzugt, bei der der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltabelle(n) ist/sind, welche ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält/enthalten.

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

Als desintegrationsfördernde Systeme werden in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern oft auch sogenannte „Brausesysteme“ eingesetzt. Üblicherweise werden in Brausesy-

stemmen oligomere Oligocarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Maleinsäure und insbesondere Citronensäure in Kombination mit Carbonaten oder Hydrogencarbonaten eingesetzt. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper allerdings keine „Brausetablette“, d.h. bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind frei von oligomeren Oligocarbonsäuren, insbesondere Citronensäure.

Technisch möglich ist auch die Beschichtung des Formkörpers, mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht. Solche beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können durch Aufsprühen einer Schmelze oder Lösung des Coatingmaterials auf den Formkörper oder Eintauchen des Formkörpers in die Schmelze oder Lösung hergestellt werden. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist/sind der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n), welche nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet ist/sind.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Percarbonats in Kombination mit dem Verpackungssystem und optional durch den Einsatz von Desintegrationshilfsmitteln unterstützt (siehe oben), lassen sich erfindungsgemäß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellen, welche bei hohen Härten in Wasser äußerst schnell in ihre Bestandteile zerfallen. Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Kombinationen, bei denen der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n) ist/sind, welche in Wasser bei 30°C in weniger als 60 Sekunden vollständig in ihre Sekundärpartikel zerfällt/zerfallen.

Neben den genannten Bestandteilen Bleichmittel, Bleichaktivator, Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

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

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

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

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

Die Formkörper können optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

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

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

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

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

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

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindet. Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettie-

rung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteltabletten geht daher von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt.

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

Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W.

Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

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

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

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

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper werden die Vorgemische in einer sogenannten Matrice zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier

Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

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

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten 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 Vorbeirollen 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 Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

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 Antihafbeschichtungen 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 elektropoliert 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 Pharamatechnik 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, wobei sie immer aus mehreren Phasen, d.h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der

Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

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

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

Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelarartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Formkörper auch in Form von Ringkern-tabletten, Kernmantletabletten 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 Mehrphasentablette bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

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

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

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

Beispiele:

Zur Herstellung Natriumpercarbonat-haltiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wurde ein Tensidgranulat mit weiteren Aufbereitungskomponenten vermischt und auf einer Exzenter-Tablettenpresse zu Formkörpern verpreßt. Die Zusammensetzung des Tensidgranulats ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben, die Zusammensetzung des zu verpressenden Vorgemischs (und damit die Zusammensetzung der Formkörper) findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 1: Tensidgranulat [Gew.-%]

C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	19,4
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	5,2
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,8
C ₁₂₋₁₆ -Alkyl-1,4-glycosid	1,0
Seife	1,6
Natriumcarbonat	17
Natriumsilikat	5,6
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	28,5
optischer Aufheller	0,3
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,6
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2: Vorgemisch [Gew.-%]

Tensidgranulat	62,6
Natriumpercarbonat*	17,4
Tetraacetylenhendiämin	7,3
Schauminhibitor	3,5
Enzyme	1,7
Parfüm	0,5
Zeolith A (Wessalith [®] P, Degussa)	1,0
Cellulose	5,0

* Oxyper[®] S142 (Solvay-Interox)

Die tablettierfähigen Vorgemische wurden in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils drei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E, E', E'' und V, V', V''), die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die erfindungsgemäßen Formkörper E wurden nach der Herstellung zu einer erfindungsgemäßen Kombination verpackt, indem je zwei Tabletten in ein flow pack aus Laminatfolie (aluminiumbedampfte Folie, Dicke: 35 µm, Wasserdampfdurchlässigkeit 1 g/m²/24 h) eingepackt wurden; die Vergleichsbeispiele V wurden offen gelagert. Von allen Formkörperserien wurde vor dem Verpacken die Härte und die Zerfallszeit gemessen. Beide Formkörper (erfindungsgemäße Kombination E und Vergleichs-Formkörper V) wurden 14 Tage in einer Klimazelle bei 23°C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit (Prüfbedingungen nach DIN 53122) gelagert, wonach erneut die Härten und Zerfallszeiten bestimmt wurden. Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Zur Bestimmung der Einspülbarkeit wurden 3 Tabletten in die Einspül-

kammer einer haushaltsüblichen Waschmaschine gelegt (AEG Öko Lavamat) und ein 40°C-Programm ohne Vorwäsche gestartet. Nach Beendigung des Einspülvorgangs wurden die in der Einspülkammer befindlichen Reste getrocknet und gewogen. Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette		E	E'	E''	V	V'	V''
vor Lagerung	Tablettenhärte [N]	40	50	58	40	50	58
	Tablettenzerfall [s]	10	17	40	10	17	40
	Einspülbarkeit (Rest) [g]	4	5	5	4	5	5
nach Lagerung	Tablettenhärte [N]	45	54	62	38	45	55
	Tablettenzerfall [s]	12	20	47	> 60	> 60	> 60
	Einspülbarkeit (Rest) [g]	6	4	6	47	90	102

Tabelle 3 zeigt eindrucksvoll, daß sich die Härten und Zerfallszeiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in den erfindungsgemäßen Kombinationen nur geringfügig ändern, während die Formkörper des Vergleichsbeispiels V unakzeptabel nachhärten und äußerst schlecht bzw. nicht mehr zerfallen.

Patentansprüche:

1. Kombination aus (einem) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n); welche(r) ein Percarbonat-Bleichmittel enthält und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.
2. Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist.
3. Kombination nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.
4. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie besteht.
5. Kombination nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertes Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis $200 \mu\text{m}$, vorzugsweise von 20 bis $100 \mu\text{m}$ und insbesondere von 25 bis $50 \mu\text{m}$ besteht.
6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.
7. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltabelle(n) ist/sind, welche Tensid(e) und Gerüststoff(e) enthält/enthalten.

8. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n) ist/sind, welche ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthält/enthalten.
9. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n) ist/sind, welche nicht mit einem Coating, das den gesamten Formkörper überzieht, beschichtet ist/sind.
10. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (eine) Waschmitteltablette(n) ist/sind, welche in Wasser bei 30°C in weniger als 60 Sekunden vollständig in ihre Sekundärpartikel zerfällt/zerfallen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C11D17/00 C11D3/39 B65D65/40 B65D81/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C11D B65D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 11540 A (PROCTER & GAMBLE) 11 March 1999 (1999-03-11) page 5, last paragraph -page 6, paragraph 1; claims 1,4 page 4, line 10-16 ----	1,4
X	EP 0 634 484 A (PROCTER & GAMBLE) 18 January 1995 (1995-01-18) page 2, last paragraph -page 4, line 39; claims 1,3,6,10; example 1 ----	1-4,6-9
X	EP 0 634 485 A (PROCTER & GAMBLE) 18 January 1995 (1995-01-18) page 18, line 1 -page 19, line 41 page 20, line 1-11; claims 9,10 ----- -/--	1-4,6,7,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

5 January 2000

17/01/2000

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

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07665

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 06163 A (PROCTER & GAMBLE) 16 April 1992 (1992-04-16) claim 1 <p style="text-align: center;">-----</p>	1,4,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07665

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9911540	A	11-03-1999	EP 0899208 A	03-03-1999
<hr/>				
EP 634484	A	18-01-1995	AU 7220794 A	13-02-1995
			AU 7258294 A	13-02-1995
			BR 9407273 A	01-10-1996
			BR 9407274 A	01-10-1996
			CA 2167162 A	26-01-1995
			CA 2167163 A	26-01-1995
			CN 1129952 A	28-08-1996
			CZ 9503404 A	12-06-1996
			CZ 9503412 A	11-09-1996
			EG 20560 A	30-08-1999
			EP 0634485 A	18-01-1995
			HU 73039 A	28-06-1996
			HU 73058 A	28-06-1996
			JP 9502742 T	18-03-1997
			JP 9500170 T	07-01-1997
			TR 27712 A	22-06-1995
			TR 27893 A	11-10-1995
			WO 9502677 A	26-01-1995
			WO 9502681 A	26-01-1995
			ZA 9405771 A	23-03-1995
			AT 169667 T	15-08-1998
			DE 69412383 D	17-09-1998
			DE 69412383 T	11-03-1999
			ES 2121153 T	16-11-1998
<hr/>				
EP 634485	A	18-01-1995	EP 0634484 A	18-01-1995
			AU 7220794 A	13-02-1995
			BR 9407273 A	01-10-1996
			CA 2167163 A	26-01-1995
			CZ 9503412 A	11-09-1996
			HU 73039 A	28-06-1996
			JP 9500170 T	07-01-1997
			TR 27893 A	11-10-1995
			WO 9502681 A	26-01-1995
			AT 169667 T	15-08-1998
			AU 7258294 A	13-02-1995
			BR 9407274 A	01-10-1996
			CA 2167162 A	26-01-1995
			CN 1129952 A	28-08-1996
			CZ 9503404 A	12-06-1996
			DE 69412383 D	17-09-1998
			DE 69412383 T	11-03-1999
			EG 20560 A	30-08-1995
			ES 2121153 T	16-11-1998
			HU 73058 A	28-06-1996
			JP 9502742 T	18-03-1997
			TR 27712 A	22-06-1995
			WO 9502677 A	26-01-1995
			ZA 9405771 A	23-03-1995
<hr/>				
WO 9206163	A	16-04-1992	AT 176801 T	15-03-1999
			AU 8714891 A	28-04-1992
			CA 2093438 A,C	07-04-1992
			CN 1061433 A,B	27-05-1992
			CZ 9300595 A	15-06-1994
			DE 69130907 D	25-03-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07665

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9206163 A		DE 69130907 T	09-09-1999
		EP 0591203 A	13-04-1994
		ES 2129412 T	16-06-1999
		FI 931526 A	02-06-1993
		HU 64388 A	28-12-1993
		JP 6501973 T	03-03-1994
		MX 9101473 A	05-06-1992
		NO 931276 A	07-06-1993
		NZ 240124 A	27-06-1995
		PT 99158 A	30-09-1992
		SK 31093 A	12-01-1994
		US 5482642 A	09-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07665

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D17/00 C11D3/39 B65D65/40 B65D81/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C11D B65D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 11540 A (PROCTER & GAMBLE) 11. März 1999 (1999-03-11) Seite 5, letzter Absatz -Seite 6, Absatz 1; Ansprüche 1,4 Seite 4, Zeile 10-16 ---	1,4
X	EP 0 634 484 A (PROCTER & GAMBLE) 18. Januar 1995 (1995-01-18) Seite 2, letzter Absatz -Seite 4, Zeile 39; Ansprüche 1,3,6,10; Beispiel 1 ---	1-4,6-9
X	EP 0 634 485 A (PROCTER & GAMBLE) 18. Januar 1995 (1995-01-18) Seite 18, Zeile 1 -Seite 19, Zeile 41 Seite 20, Zeile 1-11; Ansprüche 9,10 --- -/--	1-4,6,7,9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2000

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07665

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 06163 A (PROCTER & GAMBLE) 16. April 1992 (1992-04-16) Anspruch 1 -----	1,4,6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07665

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9911540 A	11-03-1999	EP 0899208 A	03-03-1999
EP 634484 A	18-01-1995	AU 7220794 A	13-02-1995
		AU 7258294 A	13-02-1995
		BR 9407273 A	01-10-1996
		BR 9407274 A	01-10-1996
		CA 2167162 A	26-01-1995
		CA 2167163 A	26-01-1995
		CN 1129952 A	28-08-1996
		CZ 9503404 A	12-06-1996
		CZ 9503412 A	11-09-1996
		EG 20560 A	30-08-1999
		EP 0634485 A	18-01-1995
		HU 73039 A	28-06-1996
		HU 73058 A	28-06-1996
		JP 9502742 T	18-03-1997
		JP 9500170 T	07-01-1997
		TR 27712 A	22-06-1995
		TR 27893 A	11-10-1995
		WO 9502677 A	26-01-1995
		WO 9502681 A	26-01-1995
		ZA 9405771 A	23-03-1995
		AT 169667 T	15-08-1998
		DE 69412383 D	17-09-1998
		DE 69412383 T	11-03-1999
		ES 2121153 T	16-11-1998
EP 634485 A	18-01-1995	EP 0634484 A	18-01-1995
		AU 7220794 A	13-02-1995
		BR 9407273 A	01-10-1996
		CA 2167163 A	26-01-1995
		CZ 9503412 A	11-09-1996
		HU 73039 A	28-06-1996
		JP 9500170 T	07-01-1997
		TR 27893 A	11-10-1995
		WO 9502681 A	26-01-1995
		AT 169667 T	15-08-1998
		AU 7258294 A	13-02-1995
		BR 9407274 A	01-10-1996
		CA 2167162 A	26-01-1995
		CN 1129952 A	28-08-1996
		CZ 9503404 A	12-06-1996
		DE 69412383 D	17-09-1998
		DE 69412383 T	11-03-1999
		EG 20560 A	30-08-1995
		ES 2121153 T	16-11-1998
		HU 73058 A	28-06-1996
		JP 9502742 T	18-03-1997
		TR 27712 A	22-06-1995
		WO 9502677 A	26-01-1995
		ZA 9405771 A	23-03-1995
WO 9206163 A	16-04-1992	AT 176801 T	15-03-1999
		AU 8714891 A	28-04-1992
		CA 2093438 A,C	07-04-1992
		CN 1061433 A,B	27-05-1992
		CZ 9300595 A	15-06-1994
		DE 69130907 D	25-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07665

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9206163 A		DE 69130907 T	09-09-1999
		EP 0591203 A	13-04-1994
		ES 2129412 T	16-06-1999
		FI 931526 A	02-06-1993
		HU 64388 A	28-12-1993
		JP 6501973 T	03-03-1994
		MX 9101473 A	05-06-1992
		NO 931276 A	07-06-1993
		NZ 240124 A	27-06-1995
		PT 99158 A	30-09-1992
		SK 31093 A	12-01-1994
		US 5482642 A	09-01-1996
