

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 491 621 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.12.2004 Patentblatt 2004/53

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00, C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **03014785.4**

(22) Anmeldetag: **28.06.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(71) Anmelder: **Dalli-Werke GmbH & Co. KG**

52224 Stolberg (DE)

(72) Erfinder:

- **Mol, René**
7913 TL Hollandscheveld (NL)
- **De Boer, Robbert**
8167 PH Oene (NL)

• **Casteel, Sascha**

52064 Aachen (DE)

• **Krichel, Jürgen**

52428 Jülich (DE)

• **Philippsen-Neu, Elke, Dr.**

50765 Köln (DE)

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner

Patentanwälte

Braunsberger Feld 29

51429 Bergisch Gladbach (DE)

(54) **Alpha Olefin- und Alpha Olefin-Cellulose Granulate als Sprengmittel**

(57) Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, enthaltend ein Sprengmittelgranulat, das wenigstens ein Polymer enthält, das α -Olefine als monomere Einheiten umfasst, gegebenenfalls in Kombination mit in Wasser quellbarer Cellulose und/oder Cellulosederivaten bzw. cellulosehaltigem Material.

EP 1 491 621 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten, die ein Granulat enthalten, das besonders gut Wasser aufnimmt und in das Innere weiterleitet. Dabei erfolgt eine Volumenzunahme, so daß dieses Granulat als Sprengmittel für gepreßte Formkörper, insbesondere aus Reinigungsmittelzusammensetzungen für Geschirrspülmaschinen geeignet ist.

[0002] Maschinelles Geschirrspülen besteht im Allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt im Prinzip für das maschinelle Spülen sowohl in Haushalten, wie auch im gewerblichen Bereich.

[0003] Die für die maschinelle Reinigung von Geschirr eingesetzten Mittel können flüssig, pulverförmig, pastös oder tablettenförmig sein. Die Anwendung von Tabletten wird wegen der einfachen Handhabbarkeit und Dosierbarkeit immer beliebter. Es sind bereits mehrere Herstellungsverfahren beschrieben, durch die Tabletten mit zeitlich beeinflussbarem Auflösungsverhalten erhalten werden. Solche Tabletten werden häufig nicht mehr in die Dosierkästchen in der Türe der Maschinen eingefüllt, sondern direkt in den Maschinenraum gegeben, wodurch ein gewisser Teil der Tabletten bereits im Vorspülgang angelöst wird und dadurch die Wirkung des normalerweise zusatzfreien Leitungswassers in dieser Spülphase chemisch unterstützt.

[0004] Aus DE-A-35 41 145 sind einheitlich zusammengesetzte alkalische Reinigungstabletten für das Geschirrspülen bekannt, die ein breites Löslichkeitsprofil aufweisen. Diese enthalten ein Gemisch aus Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Metasilikat sowie wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat und weiteren Bestandteilen.

[0005] Aus DE-A-41 21 307 sind stabile, bifunktionelle, phosphat- und metasilikatifreie niederalkalische Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bekannt, deren Gerüstsubstanzen teilweise in wasserfreier Form eingesetzt und bei der Herstellung mit Wasser besprüht werden, was das gewünschte Löslichkeitsprofil und eine sehr gute Verpreßbarkeit bewirkt.

[0006] Die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile oder Bestandteilmischungen wird in EP-A-750 662 dadurch variiert, daß diesen hydrophobierende Mittel mit unterschiedlichen Siede- und Schmelzpunkten zugesetzt werden. Hierbei werden die pulverförmigen und/oder kristallinen Bestandteile, die kein freies Wasser und keine hochhydrathaltigen Salze enthalten allein oder zusammen mit anderen gut löslichen pulverförmigen oder gegebenenfalls granulierten anorganischen Bestandteilen durch Aufsprühen einer flüssigen oder verflüssigten hydrophobierenden Verbindung überzogen. Nach Zugabe weiterer Komponenten wird der Ansatz zu Tabletten verpreßt.

[0007] DE-A-19 502 774 beschreibt bruchstabile, leicht lösliche Tabletten, die durch Zugabe von Natriumpentatriphosphat mit hohem Phase I Gehalt erhalten werden.

[0008] Bei Tabletten, die aus vorgefertigten Compounds gepreßt werden, besteht die Notwendigkeit, den Zerfall in die ursprünglichen Compounds und nachfolgend auch in Einzelbestandteile zu beschleunigen.

[0009] Bei Tabletten, die aus nicht vorgefertigten Compounds gepreßt werden, entsteht beim Verpressen häufig eine sehr hohe Dichte, die bei Kontakt mit Wasser den gewünschten Zerfall der Tablette verzögert. Dies ist häufig unerwünscht, weil sich Bestandteile dann nur mit Verzögerung lösen.

[0010] Sprengmittel für Tabletten oder Granulate sind Hilfsstoffe, die den Zerfall von Tabletten oder des Granulats bei Kontakt mit Flüssigkeiten, insbesondere Wasser positiv beeinflussen. Dabei soll sowohl der Zerfall von Tabletten in grobe Teile als auch nachfolgend ein Zerfall in kleinere Partikel bewirkt und beschleunigt werden.

[0011] Als Sprengmittel für Tabletten sind eine Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen bekannt, zum Beispiel anorganische Stoffe wie Bentonite, auch Persalze, Acetate, Alkalicarbonat/Hydrogencarbonate und Zitronensäure. Zu den bekannten organischen Verbindungen gehören Stärke, modifizierte Stärke und Stärkeabbauprodukte, Cellulose, Celluloseether, wie Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon und quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Alginate, Gelatine und Pectine.

[0012] In WO 96/06156 wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten beschrieben. Als Sprengmittel werden Citronensäure bzw. Citrate, Bicarbonate und Carbonate, Bisulfat und Percarbonat, mikrokristalline Cellulose, Zucker, Sorbit oder quellfähige Schichtsilikate, von der Art der Bentonite oder Smekite genannt. Die Sprengmittel werden in Mengen von 1 bis 25 Gew.% als Einzelrohstoff oder als Compound eingesetzt.

[0013] In EP-A-846 756 werden Tabletten Sprengmittel in die Tablette und bevorzugt in die äußere feste Hülle der Tablette eingearbeitet. Bevorzugt werden Kombinationen aus löslichen Säuren und Alkalicarbonaten verwendet. Weitere mögliche Sprengmittel können dem "Handbook of Pharmaceutical Excipients (1986) entnommen werden. Als Beispiele werden genannt: Stärke (modifizierte Stärke Natrium-Stärke-Gluconate), Gummi (Agar, Guar, und andere), Cellulose, Carboxymethylcellulose, Alginate, Siliziumdioxid, Ton, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharide und Ionenaustauscherharze.

[0014] In den genannten Dokumenten wird besonders die Notwendigkeit der Konfektionierung der Formulierungen hervorgehoben.

[0015] Die EP 1 043 388 beschreibt Geschirrspülmaschinenreinigungstabletten, die ein Sprengmittelgranulat enthalten, welches Cellulose und Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure umfasst.

[0016] In der Summe zeigt der Stand der Technik eine ausgeprägte Optimierung des Sprengmittels für jeweils ausgewählte Formulierungen. Es werden viele Ansätze zur Optimierung der Zerfallseigenschaften von wasch- und reinigungsaktiven Tabletten vorgeschlagen, jedoch sind die meisten Verbesserungen sehr formulierungs-spezifisch und daher kaum universell anwendbar. Außerdem werden zur Optimierung der Formulierungseigenschaften häufig Mate-

5 rialien eingesetzt, die selbst wenig zur Waschleistung der Formulierungen beitragen.
[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, gepreßte Formkörper von Wasch- und Reinigungsformulierungen, insbesondere für maschinelle Geschirreiniger bereitzustellen, die ein besonders effektives Sprengmittel enthalten, so daß sie sowohl in der Dosierkammer, wie auch im Besteckkorb des Geschirreinigers schnell und effektiv zerfallen.

[0018] Diese Aufgabe wird gelöst durch phosphathaltige oder phosphatfreie Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu üblichen Bestandteilen als Sprengmittel ein verdichtetes Granulat enthalten ist, welches wenigstens ein Polymer enthält, das α -Olefine als monomere Einheiten umfasst.

[0019] In einer Ausführungsform enthält das Sprengmittel eine Kombination eines solchen Polymers mit in Wasser quellbarer Cellulose und/oder Cellulosederivaten, bzw. cellulosehaltigem Material.

[0020] Die in Wasser quellbare Cellulose wird in Form von Cellulosefasern oder mikrokristalliner Cellulose eingesetzt, wobei die übermolekularen Strukturelemente die Form von Fibrillen aufweisen können, in deren Längsrichtung sich kristalline und amorphe Bereiche abwechseln können. Als besonders geeignet haben sich Fibrillen nativer Cellulose mit einer maximalen Länge von 300 μm erwiesen. Es können sowohl mikrokristalline als auch amorphe Cellulose (derivate) und Mischungen derselben verwendet werden.

[0021] "Cellulosehaltiges Material" soll solches sein, in dem Cellulose zumindest überwiegend chemisch unverändert vorhanden ist. Als cellulosehaltiges Material kommt in erster Linie TMP (Thermo Mechanical Pulp) und CTMP (Chemo Thermo Mechanical Pulp) in Betracht. Es sind zwei Arten von sogenanntem Holzstoff. Bei dem TMP-Verfahren werden Holzschnitzel unter Dampfdruck bei ca. 130°C in Druckrefinern zu TMP zerfasert. Bei der Verwendung von Chemikalien in der Holzschnitzelverdampfung ergibt sich CTMP (siehe Römpp Chemie-Lexikon 9. Auflage (1995), Seite 3207 Stichwort "Papier"). Das cellulosehaltige Material wird bevorzugt mit Teilchengrößen von 20 bis 200 μm , besonders bevorzugt von 40 bis 60 μm (vor der Kompaktierung) eingesetzt.

[0022] Wird Cellulose in gereinigter Form (handelsübliche Cellulose) verwendet, weist diese vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 350 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann von 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate können im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l liegen.

[0023] Die Teilchengröße der Cellulose kann zwischen 30 μm und 400 μm betragen, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 μm und 800 μm . Die Teilchengröße der Cellulosederivate oder der cellulosehaltigen Materialien kann zwischen 30 μm und 3000 μm betragen.

[0024] Das für das Sprengmittel zum Einsatz kommende Polymer kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen, welches Einheiten wenigstens eines α -Olefins jeden beliebigen Typs umfassen kann, z.B. Olefine mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei die Doppelbindung(en) an beliebigen Positionen vertreten sein können. Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Sprengmittel ein Copolymerisat aus einem α -Olefin und einer cis-bifunktionellen Säure, besonders bevorzugt Maleinsäure eingesetzt. Die Salzbildung erfolgt vorzugsweise mit Kationen von Alkali, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen. Ein besonders bevorzugtes Sprengmittel umfasst ein Maleinsäure-Olefin Copolymerisat, das in Form seines Na-Salzes unter dem Markennamen Sokalan® CP9 von BASF, Deutschland erhältlich ist.

[0025] Sokalan® CP9 war bisher nur als Dispergiermittel für organische und anorganische Feststoffe in wässrigen und wässrig-organischen Medien bekannt, und zwar in flüssiger Form. Der Einsatz als Granulat und der Einsatz als Sprengmittel ist bislang nicht beschrieben.

[0026] Die Teilchengröße des eingesetzten Polymers/Copolymers im Granulat sollte bevorzugt 800 μm nicht überschreiten, da sich die Teilchen sonst sichtbar auf dem Spülgut absetzen können.

[0027] Das Sprengmittel kann vollständig aus dem genannten Polymer bestehen, oder es kann ein Gemisch eines solchen Polymers mit Cellulose(derivaten), bzw. cellulosehaltigem Material sein.

[0028] In einem "Mischgranulat" kann der Anteil der Cellulose(derivate) oder des cellulosehaltigen Materials im Sprengmittelgranulat von 50 bis 99 Gew.%, bevorzugt von 70 bis 97% und besonders bevorzugt von 80 bis 95 Gew.% liegen.

[0029] Der Anteil des Polymers kann von 50 bis 1 Gew.%, bevorzugt von 30 bis 3 Gew.%, besonders bevorzugt von 20 bis 5 Gew.% des Sprengmittelgranulates ausmachen.

[0030] In einer Ausführungsform des Sprengmittelgranulats können auch regenerierte Cellulosen, wie Viskose verwendet werden.

[0031] Aufgrund ihres Wasseraufnahmevermögens sind in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und gemischte Modifizierungen derselben ebenso verwendbar. Geeignete Celluloseether sind z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie modifizierte Carboxymethylcellulose. Außerdem können die Granulate in Wasser quellbare Cellulosederivate und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stär-

ken wie carboxymethyl modifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind.

[0032] Es können auch reine Cellulose und Cellulosederivate zusammen mit weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten wie z.B. Stärke und/oder Stärkederivaten im erfindungsgemäß zu verwendenden Granulat vorhanden sein.

[0033] Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden.

[0034] In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich auch die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivaten und/oder Stärke und/oder Stärkederivaten bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

[0035] Das Sprengmittelgranulat kann neben dem ein α -Olefin als monomere Einheiten umfassenden Polymer auch noch weitere Polymertypen umfassen, wie z.B. feinteilige und/oder wäßrige Lösungen von löslichen Polymeren von (Meth)acrylsäure oder Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren oder Salzen derselben mit hohem Wasseraufnahmevermögen. Als geeignet können lineare Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 und quervernetzte Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 1.000.000 bis 5.000.000 angesehen werden. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymeren von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt.

[0036] Außerdem können auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate enthalten sein, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren. Beispiele für solche Polymerisate befinden sich in DE 43 00 772, DE 42 21 371 und WO 95/17444.

[0037] Die Polymere werden bei der Herstellung des Granulats bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver eingesetzt werden.

[0038] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren/Copolymeren lassen sich besonders gut in das Granulat einarbeiten, wenn sie maximal 800 μ m groß sind.

[0039] Geeignete Co-Bindemittel, die gleichzeitig einen Tensidcharakter haben, sind sogenannte Polymertenside. Hierunter werden Reaktionsprodukte verstanden, die neben den typischen Polymerstrukturen der zuvor genannten Polymere zusätzliche, eine Tensidwirkung entfaltende Strukturelemente aufweisen. Beispiele hierfür sind Pfropfpolymere mit alkoxiliertem Fettalkohol oder carboxylathaltige Polymere mit Methoxyalkylenoxid-Monomereinheiten, ferner Maleinsäure/Vinylether/längerkettige Fettamin-Copolymeren sowie Halbamide von Maleinsäurecopolymeren und Copolymeren von Acrylsäure mit langkettigen Acrylaten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymertenside Alkylenoxideinheiten. Die Polymertenside können auch allein, also ohne polymere Bindemittelkomponente und ohne Tensidkomponente in die Sprengmittelgranulate eingearbeitet werden. Als Zusatzkomponente werden die Polymertenside mit einem Anteil von bis zu 30 Gew.% im Sprengmittelgranulat enthalten sein, als Alleinkomponente mit 1 bis 40 Gew.%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew.%.

[0040] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform eines "Mischgranulats" werden die Polymere/Copolymeren, die α -Olefine als monomere Einheiten enthalten, bspw. α -Olefine und Maleinsäure, oder Salzen derselben mit Cellulose (derivaten), bzw. cellulosehaltigem Material und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten im Granulat kombiniert, wobei das Gewichtsverhältnis (Cellulose(derivat)/cellulosehaltiges Material : Polymer) von 50:1 bis 1:1 betragen kann, vorzugsweise von 20:1 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 12:1 bis 8:1.

[0041] Bei dieser bevorzugten Ausführungsform werden die Polymere/Copolymeren oder Salzen derselben zusammen mit Cellulose(derivaten) bzw. dem cellulosehaltigen Material in Wasser vordispersiert, naß granuliert und anschließend getrocknet. Durch die Feuchtgranulierung und das anschließende Verdampfen erhält das Granulat eine

poröse Struktur, bei der das Polymer/Copolymer oder dessen Salz an der Oberfläche der Cellulose, des Cellulosederivats bzw. des cellulosehaltigen Materials angelagert ist.

[0042] Das Granulat wird bevorzugt auf einen Restwassergehalt von 1 bis 8 Gew.% bezogen auf Gewicht des Granulats getrocknet.

[0043] Die poröse Struktur ergibt ein besonders günstiges Aufnahmevermögen für Flüssigkeiten, im Falle von Wasser unter schneller Volumenzunahme.

[0044] Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats erfolgt zunächst durch Mischen der erfindungsgemäß einzusetzenden Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firma Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt. Diese Vorcompounds bilden eine rieselfähige Ware, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 80 Gew.% hat. Der erforderliche Wassergehalt im Vorgemisch ist abhängig von der verwendeten Verdichtungseinrichtung. Ein Wassergehalt von mindestens 10 Gew.%, bevorzugt 20 Gew.% ist erforderlich, um eine gute Verdichtung zu erzielen, und eine hohe Flüssigkeitsaufnahme im späteren Trockengranulat zu garantieren. Bei Wassergehalten zwischen 60 und 80 Gew.% ist darauf zu achten, daß es bei bestimmten Verdichtungsapparaten, wie etwa der Ringmatrizenpresse während des Preßvorgangs dazu kommen kann, daß das Wasser aus der Mischung gedrückt werden kann, wohingegen in Extrudern keine derartigen Phänomene zu beobachten sind. D.h. die Verdichtungstechnik muß letztlich dem Wassergehalt der Vormischung angepaßt werden. Für Ringmatrizenpressen und Pelletierpressen hat sich ein Wassergehalt von 20 bis 60 Gew.%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.% bewährt.

[0045] Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäßen Granulats ist die abschließende Verdichtung wesentlich. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z.B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktats erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kopaktatformen wie Tabletten oder Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

[0046] Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

[0047] Im Trocknungsvorgang wird der Wassergehalt von 1 bis 8 Gew.%, bevorzugt 2,5 bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.% eingestellt. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 bis 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 bis 100 °C) geeignet.

[0048] Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Dabei werden die Granulate auf eine Teilchengrößenverteilung von 0,05 bis 3 mm, bevorzugt 0,1 bis 1,5 mm eingestellt. Die Entfernung von Staubanteilen unter 0,1 mm kann z.B. mit üblichen Siebeinrichtungen durchgeführt werden.

[0049] Ohne auf die folgende Erklärung festgelegt werden zu wollen, wird angenommen, dass sich durch die Naßgranulierung des erfindungsgemäßen Granulats und das anschließende Trocknen eine "Kruste" des Polymers/Copolymers auf den Cellulosefasern bzw. auf der mikrokristallinen Cellulose, dem Cellulosederivat oder dem cellulosehaltigen Material ausbildet, die an den Berührungsstellen der einzelnen Fasern oder Teilchen zu einer stabilen Aneinanderlagerung führt. "Kruste" bedeutet in der vorliegenden Erfindung ein nicht gleichmäßiger Überzug, der unregelmäßig dick oder dünn sein, oder an einzelnen Stellen fehlen kann.

[0050] Für die Herstellung des hier beschriebenen Sprengmittelgranulats kann auch jedes andere übliche Verfahren verwendet werden, wie z.B. das Versprühen in der Sprühgranulation im Fließbett, für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulats hat sich aber die Naßgranulierung und anschließende Trocknung als besonders geeignet erwiesen.

[0051] Überraschend wurde gefunden, daß der Einsatz eines Polymers, das Einheiten wenigstens eines α -Olefins umfasst in einem Granulat eine hohe Sprengwirkung bei gepressten Tabletten bewirkt. Das Folgende ist ein Versuch die gefundene Sprengwirkung zu erklären, jedoch soll diese Theorie sich nicht beschränkend auf die hier beanspruchte Erfindung auswirken.

[0052] Das zum Einsatz gebrachte Polymer wird durch den Granulierungs- und Trocknungsvorgang in einer bestimmten dreidimensionalen "gespannten" Konfiguration "eingefroren". Bei Kontakt mit Wasser wird die "eingefrorene" Konfiguration sehr schnell zugunsten einer anderen Konfiguration geändert, bei der die hydrophoben und hydrophilen Bereiche des Polymers sich im Wasser so ausrichten, dass das Polymer in einen energetisch möglichst günstigen Zustand kommt. Die Sprengwirkung beruht also auf einer Konfigurationsänderung des eingesetzten Polymers.

[0053] Die Konfigurationsänderung wirkt sich besonders stark aus, wenn das als Sprengmittel eingesetzte Granulat vollständig aus einem wenigstens ein α -Olefin enthaltenden Polymer besteht.

[0054] Im Falle des "Mischgranulats" wird durch die Naßgranulierung und das anschließende Trocknen der in Wasser

zusammen mit dem Polymer/Copolymer vordispersierten Cellulose/Cellulosederivate, bzw. des cellulosehaltigen Materials und/oder Stärke/Stärkederivate ein Granulat erhalten, das ebenfalls eine hohe Sprengwirkung aufweist. Die Effizienz wird vermutlich durch die Kapillarwirkung der Poren und die darauf begründete schnelle Durchdringung des Granulats mit Wasser erreicht.

[0055] Formkörper verschiedener Zusammensetzungen von Reinigungs-Formulierungen, die ein solches erfindungsgemäßes Granulat enthalten, werden bei der Anwendung in Dosierkammern oder direkter Zugabe in Geschirrkörbe von häuslichen oder gewerblichen Geschirrspülmaschinen schnell und effektiv aufgesprengt.

[0056] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulate haben Schüttgewichte von 80 g/l bis 800 g/l, vorzugsweise 100 g/l bis 500 g/l, ganz besonders bevorzugt 250 g/l bis 400 g/l und sind in der/dem/den Schicht(en) / Bereich(en) der Formkörper, in der/dem/denen sie enthalten sind in Mengen von 1 Gew.% bis 15 Gew.% enthalten, vorzugsweise 2 Gew.% bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Gew.%.

[0057] Das Granulat nimmt bei Kontakt mit Wasser dieses rasch unter Volumenvergrößerung auf und eignet sich deshalb als Sprengmittel für gepresste Formkörper, so daß diese in Wasser rasch zerfallen.

[0058] Derartige Formkörper müssen eine ausreichende Stabilität und Festigkeit aufweisen, um Handhabung, Verpackung und Lagerung zu ermöglichen, sollen jedoch bei Kontakt mit Wasser rasch zerfallen, so daß die Bestandteile die gewünschte Wirkung entfalten können.

[0059] Die Erfindung bezieht sich auf gepreßte Formkörper, beispielsweise Tabletten, Würfel, Quader, Kugeln und dergleichen, in denen ein verdichtetes, poröses Granulat als Sprengmittel enthalten ist. Die Formkörper können aus jeder Art von Zusammensetzung, die sich in ihre Einzelteile sprengen lässt, bestehen, insbesondere aus Reinigungsmittelzusammensetzungen.

[0060] Besonders bevorzugt sind Formkörper von Reinigungsmittelformulierungen für Geschirrspülmaschinen in Tabletten- Riegel- oder Würfelform.

[0061] Die Reinigungsmittel-Formkörper können aus nur einer Reinigungsmittelzusammensetzung gepresst sein (einphasige Tabletten), oder sie können aus mehreren Phasen, Schichten oder Bereichen bestehen, also z.B. zwei- oder dreiphasige Formkörper (z.B. "3 in 1") darstellen. Dabei können einzelne Bestandteile des Reinigungsmittels voneinander getrennt werden, so dass sie zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Reinigungsvorganges bereitgestellt werden. Ein Beispiel hierfür ist das Trennen der Reinigung, der Salzfunktion und der Klarspülfunktion in einzelne Bereiche des eingesetzten Formkörpers.

[0062] Die Raumform der Formkörper kann in ihren Dimensionen der Einspülkammer der Geschirrspülmaschine angepaßt sein, jedoch lassen sich alle sinnvollen handhabbaren Formen gestalten. Hierzu gehören z.B. auch zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt und Formkörper mit einer platten- oder tafelförmigen Struktur. Ein bevorzugter Formkörper besteht aus abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von einem solchen Riegel an Sollbruchstellen, die durch die kurzen dünnen Segmente dargestellt werden, abgebrochen und in die Dosierkammer oder den Besteckkorb der Maschine eingegeben werden können. Dies Prinzip des riegelförmigen Formkörpers kann ebenfalls in anderen geometrischen Vieleck-Formen verwirklicht werden.

[0063] Eine derart hergestellte Tablette weist vorzugsweise ein Gewicht von 5 bis 120 g, besonders bevorzugt von 10 bis 30 g auf, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind.

[0064] Reinigungsmitteltabletten für unterschiedliche Zwecke, insbesondere für Geschirrspüler sind grundsätzlich bekannt.

[0065] Derartige als Formkörper ausgebildete Reinigungsmittelformulierungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

[0066] Für die hier beschriebene Erfindung ist die Zusammensetzung des Reinigungsmittels, das als Formkörper gepresst vorliegt, nicht ausschlaggebend, solange es sich um eine Zusammensetzung handelt, die sich als Reinigungsmittel insbesondere für den Einsatz in einer Geschirrspülmaschine eignet. Jede übliche, in Form pressbare, für diesen Zweck geeignete Zusammensetzung kann mit dem erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulat vermischt und verpresst werden. Die nachfolgend beschriebenen Zusammensetzungen stellen lediglich bevorzugte Ausführungsformen der Reinigungsmittelzusammensetzungen dar, ohne dass das Granulat nur in solchen Zusammensetzungen verwendbar wäre.

[0067] Beispiele für bekannte und übliche Reinigungsformulierungen im Bereich der Maschinengeschirreiniger sind unter andern in den offengelegten Patentanmeldungen DE 101 40 535 A1, DE 199 59 589 A1, EP 0 282 482 oder DE 101 36 002 A1 beschrieben.

[0068] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine phosphathaltige Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, enthaltend:

10 bis 75 Gew.T1.	Polyphosphat(e),
-------------------	------------------

(fortgesetzt)

60 bis 0 Gew.T1.	andere anorganische Gerüststoffe,
20 bis 0 Gew.T1.	organische Gerüststoffe,
7 bis 20 Gew.T1.	Peroxidbleichmittel,
10 bis 1 Gew.T1.	Bleichaktivator(en),
0 bis 16 Gew.T1.	Tensid(e),
0,1 bis 10 Gew.T1.	Sprengmittelgranulat,
2 bis 6 Gew.T1.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0069] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine phosphatfreie Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, enthaltend:

0 bis 50 Gew.T1.	Citrat(e)/Citronensäure,
36 bis 0 Gew.T1.	Silikat,
32 bis 0 Gew.T1.	Na-Carbonat,
0 bis 20 Gew.T1.	Hydrogencarbonat,
10 bis 0 Gew.T1.	polymere organische Gerüststoffe,
4 bis 18 Gew.T1.	Peroxidbleichmittel,
8,8 bis 1 Gew.T1.	Bleichaktivator(en),
0,2 bis 16 Gew.T1.	Tensid(e),
10 bis 0,1 Gew.T1.	Sprengmittelgranulat,
1 bis 5 Gew.T1.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0070] Für alle Ausführungsformen sind sowohl Mono-, wie auch Doppel- oder Dreifachtabletten bevorzugt.

[0071] Das Sprengmittel kann in allen Schichten/Phasen der Reinigungstablette enthalten sein, ist jedoch bevorzugt in nur einer oder in zwei (beim Vorhandensein mehrerer Schichten/Phasen) Schichten/Phasen enthalten. Dies ist bevorzugt, um eine erste Schicht/Phase, die schnell zur Wirkung kommen sollende Bestandteile enthält, in kurzer Zeit in dem Spülwasser aufzulösen und die Bestandteile damit bereitzustellen, während sich eine weitere Schicht/Phase, die Bestandteile enthält, die zu einem späteren Zeitpunkt des Spülvorgangs zum Einsatz kommen sollen, langsamer löst, da sie kein oder ein "langsames" Sprengmittel enthält.

[0072] Als Gerüststoffe können in der Reinigungsmittelzusammensetzung alle üblichen und als solche bekannten Builder eingesetzt werden, insbesondere Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolithe, sowie Füllstoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure. Häufig werden als Hilferüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können unter anderem Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

[0073] Übliche Bleichmittel sind z.B. Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphat, Citratperhydrate, sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure und Diperdodecandisäuren. Es können aber auch sonstige bekannte Bleichmittel oder Bleichmittelsysteme in der Zusammensetzung vorliegen.

[0074] Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Alkalimetallperborate wie z. B. Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat, weiterhin Alkalimetallcarbonatperhydrate wie Natriumcarbonatperhydrat ("Natriumpercarbonat") sowie -persilicate und/oder -persulfate wie Caroat gehören. Meist zusätzlich zu diesen anorganischen Peroxoverbindungen kann das Bleichsystem der Waschmittelformulierung anorganische oder organische Persäuren, insbesondere Percarbonsäuren, enthalten, z. B. C_1 - C_{12} -Percarbonsäuren, C_8 - C_{16} -Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, Perbenzoesäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und Dodecandipersäure, Mono- und Diperphthalsäuren, -isophthalsäuren und -terephthalsäuren, Phtalimidopercapronsäure, Terephthaloyldiamidopercapronsäure und e-Phthalimid-peroxo-Hexansäure (PAP). Diese Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali oder Erdalkalimetallsalze verwendet werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Eine besonders bevorzugt eingesetzte Persäure ist die unter dem Handelsnamen Eureco® (Ausimont, Italien) erhältliche Persäure. Persauerstoffverbindungen sind in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbe-

sondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden. Der Zusatz geringerer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilicaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0075] Der Gehalt an Bleichmitteln in Tabletten beträgt vorzugsweise 5-60 Gew.% und insbesondere 7-20 Gew.%.

[0076] Als Bleichkatalysatoren werden üblicherweise quarternisierte Imine oder Sulfonimine eingesetzt, wie sie beispielsweise in US-A-5,360,568, US-A-5,360,569 und EP-A-453 003 beschrieben sind, sowie auch Mangankomplexe, wie sie beispielsweise in WO-A 94/21777 beschrieben sind. Weitere verwendbare metallhaltige Bleichkatalysatoren sind in EP-A-458 397, EP-A-458 398 und EP-A-549 272 beschrieben. Bleichkatalysatoren werden in der Regel in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, eingesetzt.

[0077] Geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H_2O_2 organische Persäuren bildenden N-Acyl und O-Acylverbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Ferner können acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol verwendet werden. Besonders geeignet als Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0078] Außerdem können Verbindungen der Substanzklassen von polyacyliertem Zucker oder Zuckerderivaten mit C_1 - C_{10} -Acylresten eingesetzt werden, vorzugsweise mit Acetyl-, Propionyl-, Octanoyl-, Nonanoyl- oder Benzoylresten, insbesondere Acetylresten. Als Zucker oder Zuckerderivate sind Mono- oder Disaccharide sowie deren reduzierte oder oxidierte Derivate verwendbar, vorzugsweise Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Xylose oder Lactose. Besonders geeignete Bleichaktivatoren dieser Substanzklasse sind beispielsweise Pentaacetylglucose, Xylosetetraacetat, 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose und 1-Octanoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose.

[0079] Weiterhin als Bleichaktivatoren verwendbar sind O-Acyloximester wie z. B. O-Acetylactonoxim, O-Benzoylactonoxim, Bis(propylimino)carbonat oder Bis(cyclohexylimino)carbonat. Derartige acylierte Oxime und Oximester sind beispielsweise beschrieben in der EP-A-028 432 und der EP-A-267 046.

[0080] Ebenfalls als Bleichaktivatoren verwendbar sind N-Acylcaprolactame wie beispielsweise N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam.

[0081] Weiterhin als Bleichaktivatoren verwendbar sind

- N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methyldiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mexyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetalhydroxylamin;
- N,N'-Diacyl-sulfonylamide, z. B. N,N,N',N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfonylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolin, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- Diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff,
- α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

[0082] Ebenso als Bleichaktivatoren verwendbar sind 2-Alkyl- oder 2-Aryl-(4H)-3,1-benzoxain-4-one, wie sie beispielsweise in der EP-B-332 294 und der EP-B-502 013 beschrieben sind. Insbesondere sind 2-Phenyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on und 2-Methyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on verwendbar.

[0083] Darüber hinaus können Bleichaktivatoren aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglycoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfonyl-amide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natriumisononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglucose verwendet werden.

[0084] Ein bevorzugter Bleichaktivator ist jedoch ein quarternisiertes Glycinnitril aus der Gruppe N-Methylmorpholiniumacetatnitril-methylsulfat, sulfat und -hydrogensulfat.

[0085] Als Bleichmittelsystem (Bleichmittel und Bleichmittelaktivatoren) können auch alle die in der DE 199 59 589

A1 genannten Bleichmittel und -aktivatoren enthalten sein. Außerdem können auch die Bleichmittelsysteme, die in der europäischen Patentanmeldung EP 02 028 958.3 genannt sind verwendet werden.

[0086] Es ist bevorzugt, dass die unterschiedlichen Bestandteile der Reinigungsmittelzusammensetzung in verschiedenen Phasen/ Schichten / Bereichen der Formkörper enthalten sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass sich ein Bestandteil, der zu einem späten Zeitpunkt des Reinigungsvorganges bereitgestellt werden soll in einer Phase / Schicht / Bereich befindet, in der / dem kein Sprengmittel enthalten ist.

[0087] Die Reinigungsmittel können auch ein oder mehrere Tensid(e) aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside enthalten.

[0088] Die Sprengwirkung des im Sprengmittelgranulat eingesetzten Polymers wird in Gegenwart nichtionischer Tenside abgeschwächt. Daher ist es bevorzugt nichtionische Tenside in der Reinigungsmittelzusammensetzung nur in geringen Mengen einzusetzen, bevorzugt unter ungefähr 16 Gew%, besonders bevorzugt in Bereichen von 0 bis 8 Gew% des Reinigungsmittels, bzw. in der Reinigungsmittelphase, die bevorzugt das Sprengmittel enthält.

[0089] Weitere wichtige Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln stammen aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Korrosionsinhibitoren sowie der Farb- und Duftstoffe. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

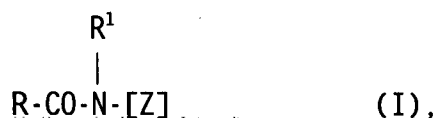
[0090] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung 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-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0091] 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.

[0092] 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.

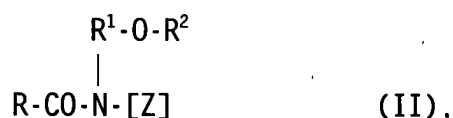
[0093] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0094] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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

[0095] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



[0096] 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-Arylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-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.

[0097] [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 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0098] 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 A1-kylpropylglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so dass Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

[0099] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. 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-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0100] Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäße Reinigungsmitteltabletten, die ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Reinigungsmitteltabletten dadurch gekennzeichnet, dass sie als Inhaltsstoff c) nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C enthalten.

[0101] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0102] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 25 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0104] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradketigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆-C₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 25 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0105] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerenheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

[0106] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70 % eines Polyoxyporpylen/Polyoxyethylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Blockcopolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Blockcopolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0107] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

[0108] Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Reinigungsmitteltabletten enthalten nichtionische Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2]$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0109] Weitere bevorzugte einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x 2 ist, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0110] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der oben stehenden Formel unterschiedlich sein, falls x 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3=H$) oder Propylenoxid- ($R^3=CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0111] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der oben stehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0112] Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern insbesondere solche aus den Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykolyhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

[0113] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie Protease und/oder Amylase enthalten.

[0114] Dadurch, dass die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel formkörper das bzw. die Enzym(e) in unterschiedlichen Phasen enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymerteilungen in erfindungsgemäßen zweiphasigen Reinigungsmittelformkörpern:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Phase 1	Phase 2
Amylase	
Protease	
Lipase	
Amylase + Protease	
Amylase + Lipase	
Protease + Lipase	
Amylase + Protease + Lipase	
	Amylase
	Protease
	Lipase
	Amylase + Protease
	Amylase + Lipase
	Protease + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase
Amylase	Amylase
Protease	Amylase
Amylase + Protease	Amylase
Amylase	Protease
Protease	Protease
Amylase + Protease	Protease
Amylase	Amylase + Protease
Protease	Amylase + Protease
Amylase + Protease	Amylase + Protease
Lipase	Amylase
Amylase + Lipase	Amylase
Protease + Lipase	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase
Lipase	Protease
Amylase + Lipase	Protease
Protease + Lipase	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease
Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease

[0115] Werden die Enzyme nur in einer Phase der erfindungsgemäßen Formkörper eingesetzt, so sind Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das/die Enzym(e) nicht in einer Phase zusammen mit der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination enthalten ist/sind.

50

[0116] Auch die Trennung des Bleichmittels von den Enzymen ist hierbei bevorzugt. Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens eine Phase Bleichmittel enthält, während mindestens eine andere Phase Enzyme enthält, sind ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

55

[0117] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutz des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt werden aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders

bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0118] Enthalten die Reinigungsmitteltabletten Korrosionsinhibitoren, so sind diese bevorzugt von den Bleichmitteln getrennt. Dementsprechend sind Reinigungsmittelformkörper, bei denen mindestens eine Phase Bleichmittel enthält, während mindestens eine andere Phase Korrosionsschutzmittel enthält, bevorzugt.

[0119] Bevorzugte Aniontenside sind 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 bis C18 Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettsäuren ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0120] Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierten Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

[0121] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew. % in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Besonders sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.% aus gesättigten C₁₂-C₂₄ Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0122] Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kaliumoder 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 ihrer Natriumsalze vor.

[0123] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen derselben. Vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt.

[0124] Beispiele für weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe sind Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminate, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglycole, Hexametaphosphat sowie Phosphonate.

[0125] Als weiterer Bestandteil der Reinigungsmittelzusammensetzung kommen Substanzen in Betracht, die eine gegen Korrosion schützende Wirkung für Glas haben. Glas-Korrosionsschutz wird auch bereits durch den Einsatz des für das Sprengmittel verwendete Polymer erreicht, da ein solches Polymer einen dünnen Film über das Glas legt, der das Glas vor Korrosion schützt, allerdings können darüber hinaus auch weitere bekannte Mittel zum Korrosionsschutz eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Metalloxide, wie z.B. Oxide von Zink, Aluminium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Silicium, Titan, Zirkonium, Mangan und Lanthanen, oder unlösliche anorganische Zinkverbindungen, wie sie in der EP 0 383 482 beschrieben sind, oder auch Zink- oder Magnesiumsalze organischer Verbindungen, wie sie in der DE 101 40 535 beschrieben sind.

[0126] Zusätzlich können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln in Tablettenform Farb- und Duftstoffe zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden 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 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionen und Methylcedrylketon, 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.

[0127] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Formkörper eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Auch eine Inkorporation der Duftstoffe als Inhaltsstoff d) in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelkomponenten ist möglich und führt zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine.

[0128] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) 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 den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben. Insbesondere das Einfärben einzelner Phasen zur optischen Differenzierung ist dabei bevorzugt.

[0129] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert, ohne daß sie auf diese beschränkt werden soll. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

[0130] Die in den Beispielen genannten Tabletten sind als Mono-, Doppel- und Dreifach-Phasen Tabletten einsetzbar. Die einzelnen Bestandteile können in unterschiedlichen Bereichen / Phasen der Formkörper verteilt sein.

Beispiel 1

[0131]

Tabelle 1:

Beispiele für Zusammensetzungen phosphathaltiger Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew.teilen).				
Formulierung	1	2	3	4
Bestandteil:				
Na-Tripolyphosphat	35,00	45,00	18,00	60,00
Na-Carbonat	30,00	20,00	10,00	-
Na-Bicarbonat	-	-	10,00	-
Silikat	4,00	10,00	5,00	-
Citrat	-	5,00	10,00	-
Na-Percarbonat oder Na-Perborat	15,00	8,00	20,00	20,00
TAED	4,00	5,00	2,00	2,00
nichtionisches Tensid	2,00	1,00	5,00	2,00
Phosphonat	1,00	0,50	2,00	1,00
Acrylat-Maleat Copolymer	1,00	-	5,00	3,00
Enzyme	2,00	1,00	3,00	2,00
Polyethylenglycol 1.500 - 10.000	2,00	3,00	1,00	2,00
Parfum	0,50	0,05	2,00	1,00
Sprengmittel	3,50	1,45	7,00	7,00

Beispiel 2:

[0132]

Tabelle 2:

Beispiele für Zusammensetzungen phosphatfreier Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew.teilen).			
Formulierung	5	6	7
Bestandteil:			
Na-Carbonat	30,00	15,00	-
Na-Bicarbonat	-	-	5,00
Silikat	4,00	15,00	30,00

EP 1 491 621 A1

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Beispiele für Zusammensetzungen phosphatfreier Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew.teilen).			
Formulierung	5	6	7
Bestandteil:			
Citrat	35,00	50,00	20,00
Na-Percarbonat oder Na-Perborat	15,00	8,00	18,00
TAED	4,00	5,00	2,00
nichtionisches Tensid	2,00	1,00	5,00
Phosphonat	1,00	0,50	2,00
Acrylat-Maleat Copolymer	1,00	-	5,00
Enzyme	2,00	1,00	3,00
Polyethylenglycol 1.500 - 10.000	2,00	3,00	1,00
Parfum	0,50	0,05	2,00
Sprengmittel	3,50	1,45	7,00

Beispiel 3:

[0133] Vergleich der Sprengwirkung verschiedener Sprengmittel in Maschinengeschirreinigertabletten:

[0134] Verwendete Basisformulierung für eine Reinigungsmittelzusammensetzung:

Inhaltsstoff	% w/w
Natriumtripolyphosphat	37
Natriumcarbonat	40
TAED	12
Enzyme (Granulat)	6
Glycerin	1,2
Polyethylenglycol MW 4000	2
Parfümöl	0,05
Alkoxylierter (EO/PO) Fettalkohol	1,75
	100

[0135] Zu dieser Basisformulierung werden verschiedene Mengen verschiedener Sprengmittel zugegeben und jeweils 20 g der so hergestellten Mischung werden zu Tabletten verpresst. Anschließend wird die Zeit gemessen, die die Tabletten zum Auflösen in Wasser benötigen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3:

Eingesetzte Menge Sprengmittel (% w/w)	Auflösezeit bis zum vollständigen Zerfall		
	Dallicel (1)	Nilyl XL 16(2)	Supercel(3)
0	> 20 min	> 20 min	> 20 min
3	> 20 min	5 min	1 min
4	> 20 min	5 min	30 sec
5	15 min	30 sec	10 sec
10	3 min	10 sec	10 sec

(1) Dallicel ist ein Sprengmittel auf Basis von Cellulose und einem (Meth)acrylat-Polymer, wie es in den EP 1 004 656, EP 1 004 661 und EP 1 043 391 beschrieben ist.

(2) Nilyl XL 16 ist ein kommerziell erhältliches Sprengmittel auf Cellulose-Basis, erhältlich von der Firma FMC corporation USA.

(3) Supercel ist das hier erfindungsgemäß beschriebene Sprengmittel, enthaltend Cellulose und ein α -Olefin-Maleinsäure-Copolymer (Sokalan CP9) in Form eines "Mischgranulats"

[0136] Wie die Zerfallswerte in Tabelle 3 zeigen, sprengt ein Sprengmittel, das ein wenigstens ein α -Olefin enthaltendes Polymer umfasst "(Supercel") eine zu einer Tablette verpresste Geschirrrreiniger-Zusammensetzung bereits bei einer geringen Konzentration deutlich schneller als bisher auf dem Markt befindliche Sprengmittel.

Beispiel 4:

[0137] Vergleich der Sprengwirkung verschiedener Sprengmittel nach Lagerung der Tabletten:

[0138] Verwendete Basisformulierung für eine Reinigungsmittelzusammensetzung:

Inhaltsstoff	% w/w
Natriumtripolyphosphat	50
Natriumcarbonat	30,75
Enzyme (Granulat)	10
Polyethylenglycol MW 200	1,2
Polyethylenglycol MW 4000	1
Parfümöl	0,05
Alkoxylierter (EO/PO) Fettalkohol	1
	<u>94</u>

[0139] Zu dieser Basisformulierung werden je 6 g verschiedener Sprengmittel zugegeben und jeweils 20 g der so hergestellten Mischung werden zu Tabletten verpresst. Anschließend wird zunächst die Zeit gemessen, die die Tabletten unmittelbar nach dem Verpressen zum Auflösen in Wasser benötigen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4:

Eingesetztes Sprengmittel	Auflösezeit in Sekunden
Nilyn XL 16	461
Supercel	32

Die Bezeichnungen der Sprengmittel sind dieselben, wie in Bsp. 3

[0140] Anschließend wird eine 3-phasige Tablette hergestellt, in der eine Phase der Reinigungsmittelzusammensetzung entsprach, wie sie oben angegeben ist. Diese Phase stellte 20 % der gesamten Tablette dar. Das Gesamtgewicht der 3-phasigen Tablette war 20 g. Die Zerfallszeit der das Sprengmittel enthaltenden Phase nach Lagerung wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5:

Zerfallszeiten der das Sprengmittel enthaltenden Phasen in Sekunden		
Alter der Tablette	Sprengmittel	
	Nilyn XL 16	Supercel
1 Tag	413 sec	57 sec
4 Wochen	437 sec	56 sec
8 Wochen	661 sec	152 sec

[0141] Wie den Daten aus Tabelle 5 entnommen werden kann, zeigt ein erfindungsgemäßes Sprengmittel (Supercel) nicht nur unmittelbar nach Verpressen der Tablette eine deutlich bessere Sprengwirkung, als ein auf dem Markt erhältliches Sprengmittel auf Cellulosebasis, sondern weist diese bessere Sprengwirkung auch nach längerer Lagerzeit noch auf.

Beispiel 5:

Sprengwirkung eines α -Olefin-Maleinsäure-Copolymers

[0142] Zu der Reinigungsmittelzusammensetzung aus Beispiel 4 wird als Sprengmittel einmal 6 % w/w Supercel, einmal 6 % w/w Supercel + 2 % w/w Sokalan CP 9 in granulärer Form zugegeben ("CP 9 Granulat"). Es werden 3-phasige Tabletten wie in Beispiel 4 verpresst, wobei eine der Phasen aus diesen Reinigungsmittelzusammensetzungen besteht. Diese Phase macht 20 % einer 20 g schweren Tablette aus. Auch hier wird die Zerfallszeit dieser Phase in Wasser nach Lagerung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

[0143] Tabelle 6: Zerfallszeiten der Sprengmittel enthaltenden Phase nach Lagerung in Sekunden

Tabelle 6:

Alter der Tablette	Sprengmittel	
	Supercel	Supercel + CP 9 Granulat
1 Tag	57 sec	37 sec
4 Wochen	56 sec	48 sec
8 Wochen	152 sec	94 sec

[0144] Der Zusatz eines α -Olefin-Maleinsäure-Copolymers in Granulatform zu dem hier in der Anmeldung als "Mischgranulat" beschriebenen Sprengmittel bewirkt eine zusätzliche Steigerung der Sprengwirkung, sowohl unmittelbar nach dem Verpressen, wie auch nach Lagerung der Tabletten.

Beispiel 6:

[0145] Vergleich der Sprengwirkung eines α -Olefin-Maleinsäure-Copolymers als Granulat mit und ohne ein weiteres Sprengmittel:

[0146] Es wurden folgende Reinigungsmittelzusammensetzungen hergestellt:

Inhaltsstoff	Formulierung A	Formulierung B
	% w/w	% w/w
Natriumtripolyphosphat	74,75	78,25
Enzyme (Granulat)	11	12
Polyethylenglycol MW 200	1,2	1,2
Polyethylenglycol MW 4000	1,5	1,5
Parfümöl	0,05	0,05
Alkoxylierter (EO/PO)	1	1
Fettalkohol		
Phosphonatgranulat (HEDP)	1	1
Sokalan® CP9 Granulat	5	5
Nilyn XL 16	4,5	0

[0147] Es wurden 3-phasige Tabletten gepresst (Gesamtgewicht 20 g), in denen jeweils eine Phase (4g) aus den Formulierungen A oder B bestand. Die Auflöszeit dieser Phase in Wasser wurde bestimmt: Die Phase, bestehend aus Formulierung A löste sich in 51 Sekunden, die Phase bestehend aus Formulierung B löste sich in 50 Sekunden. Dies zeigt, dass die Sprengwirkung eines Granulates aus einem α -Olefin-Maleinsäure-Copolymer (Sokalan® CP 9 Granulat) sehr gut ist, und keiner Zugabe eines weiteren Sprengmittels bedarf.

Patentansprüche

1. Phosphathaltige oder phosphatfreie ein- bis dreiphasige Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich zu üblichen Bestandteilen in wenigstens einer Phase als Sprengmittel ein Granulat enthalten ist, welches wenigstens ein Polymer enthält, das α -Olefine als monomere Einheiten umfasst.

EP 1 491 621 A1

2. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer ein Copolymer aus α -Olefin- und Einheiten einer cis-bifunktionellen Säure, insbesondere Maleinsäureeinheiten ist.

3. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein solches Polymer in Kombination mit in Wasser quellbarer Cellulose, einem Cellulosederivat oder cellulosehaltigem Material in dem Granulat enthalten ist.

4. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie phosphathaltig ist und 10 - 75 Gew.T1. Polyphosphat(e) enthält.

5. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie enthält:

10 bis 75 Gew.T1.	Polyphosphat(e),
60 bis 0 Gew.T1.	andere anorganische Gerüststoffe,
20 bis 0 Gew.T1.	organische Gerüststoffe,
7 bis 20 Gew.T1.	Peroxidbleichmittel,
10 bis 1 Gew.T1.	Bleichaktivator(en),
0 bis 16 Gew.T1.	Tensid(e),
0,1 bis 10 Gew.T1.	Sprengmittelgranulat,
2 bis 6 Gew.T1.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

6. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie phosphatfrei ist und 0 bis 50 Gew.T1. Citrat(e)/Citronensäure enthält.

7. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie enthält:

0 bis 50 Gew.T1.	Citrat(e)/Citronensäure,
36 bis 0 Gew.T1.	Silikat,
32 bis 0 Gew.T1.	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
0 bis 20 Gew.T1.	Hydrogencarbonat,
10 bis 0 Gew.T1.	polymere organische Gerüststoffe,
4 bis 18 Gew.T1.	Peroxidbleichmittel,
8,8 bis 1 Gew.T1.	Bleichaktivator(en),
0,2 bis 16 Gew.T1.	Tensid(e),
10 bis 0,1 Gew.T1.	Sprengmittelgranulat,
1 bis 5 Gew.T1.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 4785

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WO 95 25161 A (HENKEL KGAA ; JACOBS JOCHEN (DE); JESCHKE PETER (DE); KRUSE HANS (D) 21. September 1995 (1995-09-21) * Beispiele 1-9 *	1-7	C11D17/00 C11D3/37
D,A	& EP 0 750 662 A (HENKEL KGAA) 2. Januar 1997 (1997-01-02) * Beispiele 1-9 *	1-7	
D,A	--- EP 1 043 388 A (DALLI WERKE) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) * Ansprüche 1-8; Beispiele 1-7 *	1-7	
D,A	--- DE 41 21 307 A (HENKEL KGAA) 7. Januar 1993 (1993-01-07) * Tabelle 1 *	1-7	
A	--- WO 00 04117 A (BENNIE BRENDA FRANCES ; PROCTER & GAMBLE (US)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) * Seite 56, Zeile 1 - Zeile 15; Ansprüche 1-15 *	1-7	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10. Dezember 2003	Richards, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 4785

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9525161 A	21-09-1995	DE 4408718 A1	21-09-1995
		AT 170216 T	15-09-1998
		CA 2185723 A1	21-09-1995
		DE 59503343 D1	01-10-1998
		DK 750662 T3	25-05-1999
		WO 9525161 A1	21-09-1995
		EP 0750662 A1	02-01-1997
		ES 2121352 T3	16-11-1998
		JP 9510252 T	14-10-1997
		US 5854189 A	29-12-1998
EP 1043388 A	11-10-2000	EP 1043388 A1	11-10-2000
		AT 211164 T	15-01-2002
		DE 59900585 D1	31-01-2002
		DK 1043388 T3	02-04-2002
		ES 2170555 T3	01-08-2002
DE 4121307 A	07-01-1993	DE 4121307 A1	07-01-1993
		AT 127835 T	15-09-1995
		DE 59203697 D1	19-10-1995
		DK 591282 T3	08-01-1996
		WO 9300419 A1	07-01-1993
		EP 0591282 A1	13-04-1994
WO 0004117 A	27-01-2000	ES 2076768 T3	01-11-1995
		GB 2340840 A	01-03-2000
		AT 242312 T	15-06-2003
		AT 242311 T	15-06-2003
		AT 241004 T	15-06-2003
		AT 250661 T	15-10-2003
		AT 212660 T	15-02-2002
		AT 211503 T	15-01-2002
		AT 215985 T	15-04-2002
		AT 213767 T	15-03-2002
		AT 243737 T	15-07-2003
		AU 762815 B2	03-07-2003
		AU 4964299 A	07-02-2000
		AU 761595 B2	05-06-2003
		AU 4964399 A	07-02-2000
		AU 4964499 A	07-02-2000
		AU 4968699 A	07-02-2000
		AU 4978599 A	07-02-2000
		AU 5093599 A	07-02-2000
		AU 5093699 A	07-02-2000
		BR 9912150 A	10-04-2001
		BR 9912157 A	10-04-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 01 4785

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

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

10-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0004117 A		BR 9912833 A	09-10-2001
		BR 9912834 A	02-05-2001
		BR 9912836 A	02-05-2001
		BR 9912838 A	02-05-2001
		CA 2333388 A1	27-01-2000
		CA 2333468 A1	27-01-2000
		CA 2333894 A1	27-01-2000
		CA 2337401 A1	27-01-2000
		CA 2337402 A1	27-01-2000
		CA 2337408 A1	27-01-2000
		CA 2337427 A1	27-01-2000
		CN 1309692 T	22-08-2001
		CN 1309693 T	22-08-2001
		CN 1337997 T	27-02-2002
		CN 1309694 T	22-08-2001
		DE 29911484 U1	24-02-2000
		DE 29911486 U1	18-11-1999
		DE 29923872 U1	30-08-2001
		DE 29923873 U1	26-07-2001
		DE 29923874 U1	30-08-2001
		DE 29923876 U1	30-08-2001
		DE 69900736 D1	28-02-2002
		DE 69900736 T2	29-08-2002
		DE 69900833 D1	14-03-2002
		DE 69900833 T2	31-10-2002
		DE 69900931 D1	04-04-2002
		DE 69900931 T2	07-11-2002
		DE 69901211 D1	16-05-2002
		DE 69901211 T2	14-11-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82