



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 877 791 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(21) Anmeldenummer: **97900991.7**

(22) Anmeldetag: **10.01.1997**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00, C11D 3/08**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/00087

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/26317 (24.07.1997 Gazette 1997/32)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPERN**

PROCESS FOR THE PREPARATION OF MOULDED BODIES CONSISTING OF A WASHING OR
CLEANING AGENT

PROCEDE DE PRODUCTION DE CORPS MOULES CONSTITUES D'UN PRODUIT DE LAVAGE
OU DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **19.01.1996 DE 19601840**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:
• **WILSBERG, Heinz-Manfred
D-40589 Düsseldorf (DE)**

- **WITT, Sandra
D-40764 Langenfeld (DE)**
- **VOGT, Günther
D-47918 Tönisvorst (DE)**
- **KRUSE, Hans-Friedrich
D-41352 Korschenbroich (DE)**
- **BAUER, Volker
D-39307 Genthin (DE)**
- **ASSMANN, Georg
D-41363 Jüchen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 126 963 WO-A-94/25563
DE-A- 4 400 024 DE-A- 4 404 279
DE-A- 4 429 550 GB-A- 1 077 067
US-A- 3 366 570 US-A- 3 674 700

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 877 791 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper.

[0002] Der Nachteil von herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere von Waschmittletabletten, die üblicherweise durch Verpressung hergestellt wurden, bestand darin, daß sich diese Tabletten aufgrund ihrer Kompaktheit nicht schnell genug lösten und die Aktivsubstanzen im Waschgang zu langsam freigesetzt wurden. Zusätzlich besaßen insbesondere Waschmittletabletten mit hohen organischen Anteilen eine zu geringe Zerfallsgeschwindigkeit.

[0003] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bietet die Mikrowellentechnik. Beispielsweise beschreibt die internationale Anmeldung WO 94/25563 die Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern unter Anwendung der Mikrowellentechnik, die eine extrem hohe Lösegeschwindigkeit bzw. Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich sogenannte Makrosolids herstellen, die üblicherweise bis zu 40 Gew.-% an Tensiden enthalten können. Falls einer der in substantiellen Mengen eingesetzten Rohstoffe ein kristallines Schichtsilikat insbesondere vom Typ SKS-6® (kristallines Natriumdisilikat; Handelsprodukt der Hoechst AG, Deutschland) ist, kann der Tensidgehalt sogar bis zu 60 Gew.-% betragen.

[0004] Sollen Mikrowellen-Formkörper, die Aniontenside in substantiellen Mengen, beispielsweise in Mengen oberhalb 10 Gew.-%, sowie anorganische Salze in Mengen unterhalb 60 Gew.-% enthalten, hergestellt werden, so können diese nach der Lehre der älteren deutschen Anmeldung DE-A-4429550 hergestellt werden, indem die anionischen Tenside in Form eines oder mehrerer Compounds in das Verfahren eingebracht werden.

[0005] Bei der Herstellung von Formkörpern mit der Mikrowellentechnik muß aber auch berücksichtigt werden, daß diese Technik im Vergleich zu den bekannten Verfahren aufwendiger und damit teurer ist. Weiterhin ist die Lösegeschwindigkeit derartiger Formkörper zwar schon deutlich verbessert, aber bei besonderen Einsatzgebieten noch nicht ausreichend hoch. Insbesondere die Lösegeschwindigkeit in kaltem Wasser ist noch nicht hoch genug. Gerade bei modernen Waschmaschinen, die aus ökologischen Gründen mit weniger Wasser arbeiten, beobachtet man daher eine unvollständige Einspülung der Formkörper.

[0006] Weiterhin treten Probleme bei Formkörpern, die für die Reinigung harter Oberflächen, beispielsweise von Fußböden, eingesetzt werden sollen, auf, da der Verbraucher erwartet, daß sich der Formkörper sehr schnell in kaltem Wasser löst. Zwar lassen sich auch Formkörper mit ausreichendem Lösevermögen herstellen, diese weisen aber bisher eine unzureichende Formstabilität auf und können in der Praxis nicht eingesetzt werden.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern bereitzustellen, die unabhängig vom Herstellverfahren sowohl eine hohe Formstabilität aufweisen als sich auch schnell in Wasser lösen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, wobei den Ausgangsstoffen amorphes Natriumsilikat, welches einen Wassergehalt von weniger als 15 Gew.-% aufweist, in fester Form zugemischt wird und diese Mischung dann auf an sich bekannte Weise in Formkörper überführt wird.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß den Ausgangsstoffen amorphes Natriumsilikat in fester Form, welches einen Wassergehalt von weniger als 15 Gew.-% aufweist, zugemischt wird. Es ist dabei von Vorteil, das amorphe Natriumsilikat möglichst feinteilig, also als Pulver, in das Verfahren einzubringen. Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten amorphen Natriumsilikaten handelt es sich vorzugsweise um Silikate des Modulbereichs (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 1,3 bis 3,0, insbesondere 1,8 bis 3. Unter dem Begriff "amorph" wird im Rahmen der Erfindung auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß verwendeten amorphen Natriumsilikate liegt unter 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 13 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 8 Gew.-%.

[0010] Die erfindungsgemäß eingesetzten amorphen Silikate mit einem Wassergehalt von weniger als 15 Gew.-% können beispielsweise nach dem Verfahren der EP 542 131 durch Trocknen von Wasserglaslösungen mit Heißluft oder Rauchgas hergestellt werden. Bevorzugt ist auch die Verwendung von getrocknetem amorphem Natriumsilikat, wie es in der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 beschrieben wird.

[0011] Die erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper weisen einen Anteil an getrocknetem amorphem Natriumsilikat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formkörper, zwischen 1 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 15 Gew.-% auf.

[0012] Die Formkörper können in an sich bekannter Weise erhalten werden, beispielsweise durch Verpressen oder durch Gießen der Bestandteile oder mit Hilfe der Mikrowellentechnik.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Formkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik hergestellt.

[0014] Werden die Formkörper durch Verpressen hergestellt, so werden die vorvermischten Bestandteile in eine Form gegeben und unter Druckbeaufschlagung verpreßt. Die Höhe des Drucks wird dabei in Abhängigkeit von der

gewünschten Festigkeit des Formkörpers gewählt.

[0015] Die Formkörper können durch Gießen hergestellt werden, wenn einzelne oder alle Bestandteile sich, beispielsweise durch Schmelzen oder Druckbeaufschlagung, in eine flüssige Form überführen lassen und alle Bestandteile unter diesen Bedingungen stabil sind. Das flüssige Gemisch wird in eine Form gegossen und anschließend läßt man es erstarren.

[0016] Zum vollständigen oder teilweisen Schmelzen der Bestandteile und/oder zur Unterstützung eines Sinterprozesses mit oder ohne Druckbeaufschlagung können alle konventionellen Heizverfahren wie beispielsweise Heißluft oder Infrarotstrahlung angewendet werden. Auch kombinierte Verfahren, die das Heizen und/oder Sintern mit der Mikrowellentechnik verbinden, können vorteilhafterweise zur Herstellung der Formkörper eingesetzt werden.

[0017] Zur Herstellung mit Hilfe der Mikrowellentechnik wird die Gesamt Rezeptur, bestehend aus den einzelnen Inhaltsstoffen, sowie ggf. weiteren einzelnen nichttensidischen Rohstoffen, gemäß WO 94/25563 in eine Form gefüllt und mit Mikrowellen bestrahlt. Unter "Mikrowellen" im Rahmen der genannten Patentanmeldung wird der gesamte Frequenzbereich zwischen 3 und 300 000 MHz verstanden, der also neben dem eigentlichen Mikrowellenbereich von oberhalb 300 MHz auch den Radiowellenbereich von 3 bis 300 MHz umfaßt. Die Bestrahlung führt dabei zu erhöhten Temperaturen und zu der örtlichen Versinterung der Inhaltsstoffe an den Kontaktstellen, wobei die Hohlräume im Formkörper erhalten bleiben, also eine vollständige Verschmelzung der Inhaltsstoffe untereinander vermieden wird. Die Hohlräume, die zwischen den einzelnen Inhaltsstoffen vor der Bestrahlung mit Mikrowellen vorliegen, bewirken eine hohe Porosität der entstandenen Formkörper und tragen somit zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Formkörper bei.

[0018] Damit überhaupt ein lokales Sintern der Ausgangsstoffe möglich ist, muß zumindest ein Teil von ihnen Sinterereigenschaften an der Oberfläche besitzen. Dazu ist es erforderlich, daß die Ausgangsstoffe selber oder deren Oberfläche genügend Wasser enthalten, so daß durch die Erhitzung dieses Wassers eine Verschmelzung der Kontaktstellen der Inhaltsstoffe erfolgt. Deshalb werden in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Ausgangsstoffe verwendet, die teilweise in hydratisierter Form vorliegen. Unter "hydratisiert" wird im Rahmen dieser Anmeldung "hydratisiert unter bestimmten Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck oder relativer Feuchtigkeit der Atmosphäre, welcher der Rohstoff ausgesetzt ist oder mit welcher der Rohstoff im Gleichgewicht steht" verstanden.

[0019] Sollten trotzdem bei diesem Verfahren auch in Abhängigkeit von der Rezeptur Formkörper resultieren, die keine ausreichende Stabilität und Festigkeit besitzen, so kann dieses Problem dadurch entstanden sein, daß die Füll-dichte der Form nicht hoch genug war, also die Ausgangsstoffe durch ein übliches Befüllen der Form keine ausreichende Menge an Kontaktstellen untereinander aufwiesen. In diesem Fall kann durch ein Verfahren Abhilfe geleistet werden, wobei die gefüllte Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung mit geringem Druck unterworfen wird. Hierzu sind alle dem Fachmann bekannten (Vor-)Verpressungsverfahren geeignet. Die Vorverpressungen werden vorzugsweise bei Drucken von 0,1 bis 5 bar und insbesondere bei 0,1 bis 2 bar, entsprechend 1 bis 50 N/cm² bzw. 1 bis 20 N/cm², durchgeführt. Hierdurch werden genügend große Kontaktstellen der einzelnen Ausgangsstoffe im Formkörper erzielt.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "Formkörper" nicht auf eine bestimmte Raumform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform möglich, die den Ausgangsstoffen aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezungen werden kann. Bevorzugt sind Tabletten in herkömmlichen Sinne, d.h. zylinderförmige Körper, wobei die Höhe des Zylinders kleiner ist als sein Durchmesser.

[0021] Die Raumform einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Tablette ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Tablette ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden kann, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst.

[0022] Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Tablettenwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längs-seits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die einzelnen Ausgangsstoffe in Form von Compounds, das heißt bereits vorgefertigte Gemische aus einzelnen Ausgangsstoffen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Tensidcompounds eingesetzt, insbesondere aniontensidhaltige Compounds, die auch nichtionische, amphotere oder kationische Tenside enthalten können. Die Tensidcompounds weisen üblicherweise einen Tensidgehalt von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Compound, auf. Der Einsatz von derartigen Tensidcompounds, auch von hochkonzentrierten Tensidcompounds mit Gehalten von bis zu etwa 95 Gew.-% an Tensiden bewirkt lokale Tensidkonzentrationsunterschiede in der Tablette, was sich nicht nur bei der Verarbeitung, sondern auch beim späteren Zerfall des Formkörpers in der Waschflotte als Vorteil erwiesen hat.

[0024] Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Tabletten erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen.

Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Tabletten resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Tabletten enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Tabletten kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht (en) an den Kanten der Tablette bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht (en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hülfenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Tabletten weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschlafte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, die Tablette in direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden anionensidhaltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Anionenside - beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester - und/oder Anionenside in Kombination mit Niotensiden - beispielsweise Alkylsulfate und ethoxylierte Fettalkohole oder Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, ethoxylierte Fettalkohole und/oder Alkylglykoside oder Alkylsulfate, Seife, ethoxylierte Fettalkohole und Glucamide - enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Compounds, welche Anionenside und Niotenside im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 enthalten.

[0026] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß in dem Verfahren mindestens zwei verschiedenartige Compounds eingesetzt werden. Insbesondere ist es dabei bevorzugt, anionische Tenside und nichtionische Tenside getrennt in verschiedenen Compounds unterzubringen.

[0027] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bestehen mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% der Gesamt Rezeptur der hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus einem oder mehreren verschiedenartigen Compounds. Dabei kann es besonders vorteilhaft sein, mindestens 75 Gew.-% und bis 100 Gew.-% der Gesamt Rezeptur als Compound, das gegebenenfalls nachbehandelt wurde, einzusetzen. Auf diese Weise lassen sich herkömmliche und handelsübliche Wasch- oder Reinigungsmittel, welche mindestens ein anionensidhaltiges Compound enthalten, in erfindungsgemäßer Weise in Formkörper überführen. Beispiele hierfür sind sprühgetrocknete Waschmittel mit Schüttgewichten von etwa 300 bis 600 g/l, die in den sprühgetrockneten Anteilen vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Anionenside enthalten. Diese sprühgetrockneten Granulate können auch nachträglich mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln unter granulierenden Bedingungen besprüht oder abgepulvert werden, wodurch das Schüttgewicht erhöht wird. Als bevorzugte flüssige Bestandteile sind hierbei nichtionische Tenside, als Puderungsmittel beispielsweise feinteilige Zeolithe, Kie-selsäuren, Sulfate und/oder Calciumstearate zu nennen. In anderen bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteln liegen anionensidhaltige sprühgetrocknete Granulate neben sprühgetrockneten oder granulierten Compounds vor, welche aus Trägermaterialien wie Zeolith, kristallinen Schichtsilikaten, polymeren Polycarboxylaten, Carbonaten und gegebenenfalls auch Silikaten bestehen und mit flüssigen bis pastenförmigen oder wachsartigen Inhaltsstoffen wie nicht-ionischen Tensiden und/oder Schauminhibitoren oder üblichen Textilweichmachern imprägniert sind.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper mit weiteren Substanzen, insbesondere Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln nachbehandelt. Dies trifft insbesondere für Stoffe zu, die bei den Bedingungen der Herstellung, wie hohe Temperaturen oder Drucke nicht stabil sind. Dazu gehören beispielsweise Enzyme und Parfümstoffe. Bei der Verwendung der Mikrowellentechnik kann es vorteilhaft sein, daß Enzyme aufgrund der besseren möglichen Temperatursteuerung bzw. der geringeren Temperaturbelastung der Gesamt-mischung mit bestrahlt werden.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 002 293 mit einer Hülle aus hydratisierten Salzen, wie beispielsweise Natriumacetat-trihydrat oder der Di-, Hepta- oder Dodecahydrate des Dinatriumhydrogenphosphats versehen.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden nicht nur sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel, sondern auch granuliert oder extrudiert Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, welche beispielsweise nach den Verfahren gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 339 996, EP-A-0 420 317 oder der internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/23523 oder der Patentschrift EP-B-486592 hergestellt wurden.

[0031] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als

Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-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-C₁₈-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.

[0032] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte 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 sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0033] Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. 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 Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge 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 C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Weiterhin sind 2,3-Alkylsulfate geeignet.

[0034] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0035] 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- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nicht-ionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter 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.

[0036] 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. Insbesondere 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.

[0037] 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.

[0038] Außer anionischen Tensiden können in den Formkörpern auch nichtionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

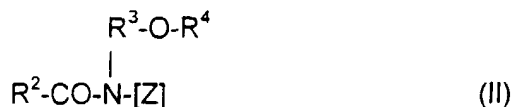
[0042] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0043] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R-CO 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.

[0044] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R³ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht.

[0045] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose,

Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy-oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann 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.

[0046] Die Formkörper können alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in ihrer Gesamtzusammensetzung enthalten. Zu diesen zählen neben den bereits ausführlich beschriebenen Tensiden insbesondere anorganische und organische Buildersubstanzen, Komponenten, welche die Wiederanschmutzung des textilen Gewebes verhindern (soil repellents), und Vergrauungsinhibitoren, alkalische Salze, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, textilweichmachende Stoffe, neutrale Salze sowie Farb- und Duftstoffe.

[0047] Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich neben den herkömmlichen Phosphaten insbesondere Aluminosilikate vom Zeolith-Typ. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

[0048] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen 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 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.

[0049] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bemsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, 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, Bemsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0050] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere mit mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (DE 43 00 772.) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (DE 42 21 381) enthalten.

[0051] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Vinylacetat aufweisen.

[0052] Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

[0053] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

[0054] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0055] Die anorganischen und/oder organischen Buildersubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von etwa 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 50 Gew.-%, in den Tabletten eingesetzt.

[0056] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. 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 wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und insbesondere Methylhydroxypropylcellulose 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 nichtionische modifizierten Derivaten von diesen. Sie können bereits in geringen Mengen wirksam werden. Ihr Gehalt beträgt deshalb vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere bis 5 Gew.-%.

[0057] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0058] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate und Carbonate. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat und/oder-bicarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 10 und 25 Gew.-%

[0059] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt werden.

[0060] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonat ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0061] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{12} - C_{18} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0062] Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

[0063] 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 kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0064] Die Tabletten können als optische Aufheller 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 Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische

der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Beispiele

Beispiel 1

[0065] Aus den unten aufgeführten Compounds, Pulvern und Flüssigkeiten wurde gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 94/25563 eine Tablette hergestellt. Als Ausgangsstoffe wurden granuliert Compounds verwendet (Tabelle 1), die in einem Mischer zu einem homogenen Gesamtgemisch vermischt wurden, welches anschließend in einen Formkörper gefüllt und 10 Sekunden mit einem Druck von 13 N/cm² vorverpreßt wurde (die auf die Kreisfläche ausgeübte Kraft betrug 35 N auf einer Fläche von 2,7 cm²). Anschließend erfolgte die Mikrowellenbestrahlung bei 2450 MHz und 250 Watt. Die Bestrahlung dauerte 13,5 Sekunden. Die Tabletten hatten einen Durchmesser von 4 cm, eine Höhe von 2,5 cm und ein Gewicht von 20 g. Das eingesetzte amorphe Natriumsilikat (Modul 2,0) hatte einen Wassergehalt von 13 Gew.-% (Gemessen als Glühverlust, hergestellt nach dem Verfahren der DE 44 00 024). Die Druckfestigkeit der Tabletten wurde mit einem SCHLEUNIGER Tablettenhärte-Prüfgerät Modell 6D gemessen.

Tabelle 1

(Zusammensetzung in Gew.-%)								
	A	B	C	D	E	F	G	H
Niotsidcompound	34,7	33,4	32,1	30,9	-	35	7,5	-
APG-Compound	-	-	-	-	5,0	-	-	4,0
Aniontensidgranulat	5,8	5,6	5,4	5,1	36	6,0	35,0	37,0
Seifengranulat	2,3	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	2,0	2,3
Natriumpercarbonat	17,4	16,7	16,1	15,4	17,6	-	17,6	17,5
TAED	8,1	7,8	7,5	7,2	8,1	8,0	8,1	8,1
Natriumperborat-Monohydrat	-	-	-	-	-	18,0	-	-
Natriumcarbonat-Decahydrat	16,0	16,0	16,0	16,0	-	-	-	-
Natriumcitrat x 2 H ₂ O	12,7	12,3	11,8	11,3	10,7	13,0	10,6	16,5
amorphes Natriumsilikat 13 Gew.-% H ₂ O	3,0	6,0	9,0	12,0	9,8	6,7	9,8	5,0
Wasser	-	-	-	-	4,0	5,5	4,7	3,0
übrige Waschmittelbestandteile	-	-	-	-	6,7	5,6	4,7	6,6
Druckfestigkeit	Angaben in N/cm ²							
	27	39	40	46	99	49	97	102
Zerfallsgeschwindigkeit	Angaben in g							
Rest nach 5 Minuten	6,9	4,7	4,0	0	0	0	0	0
Rest nach 10 Minuten	0	0	0	0	0	0	0	0

[0066] Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit wurde ein Formkörper (20 g) in einem üblichen Dosierer zu trockener Wäsche (3,5 kg) in einer Waschmaschine (Typ Miele Novotronic W 918) gegeben. Nachdem Wasser zugelaufen war, wurde der Dosierer mit dem Formkörper gewogen. Anschließend wurde ein Buntwaschprogramm (111 Wasser, 16° d) durchgeführt. Nach 5 und 10 Minuten wurde das Waschprogramm unterbrochen und der Dosierer mit den Formkörperresten gewogen. Die Differenzen zur ersten Messung des Dosierers mit Formkörper ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

[0067] Die Ergebnisse zeigen, daß die Tabletten mit zunehmendem Gehalt an amorphem Natriumsilikat mit weniger als 15 Gew.-% Wasser eine verbesserte Druckstabilität bei gleichzeitig verbesserter Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen.

Erläuterung zur Tabelle 1 (Zusammensetzungen in Gew.-%)

[0068] Dehydo[®] LT7 C₁₂-C₁₈ Fettalkohol mit 7 EO (Fa. Henkel)

[0069] Texapon[®] LS C₁₂-C₁₄ Fettalkoholsulfat (Fa. Henkel)

[0070] Sokalan[®] CP5 Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer Na-Salz (Fa. BASF)

[0071] TAED N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin

EP 0 877 791 B1

Niotensidcompound	
Dehydol® LT 7	53,0
Kieselsäure	24,6
Sokalan® CP5	22,4

Aniontensidgranulat	
Na ₂ CO ₃	2,0
Texapon® LS	96,0
Wasser	2,0

Seifengranulat	
Seife	89,8
Sokalan®CP5	8,1
Na ₂ CO ₃	2,1

Beispiel 2

[0072] Es wurden Tabletten nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt. Das amorphe Natriumsilikat (Modul 2,0) wies einen Wassergehalt von 8 Gew.-% auf (gemessen als Glühverlust, hergestellt nach dem Verfahren der DE 44 00 024). Die so hergestellten Tabletten zeigten eine Druckfestigkeit von mindestens 20 N/cm² und zerfielen nach spätestens 60 Sekunden in kaltem Wasser. (Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit wurden die Tabletten in ein Becherglas mit 750 ml Wasser gegeben und der Zeitpunkt ermittelt, an dem die Tabletten zerfallen waren). Die Rezepturen können der Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2

	Angaben in Gew.-%		
	E	F	G
Zeolith NaA	20	20,0	-
amorphes Natriumsilikat (8 Gew.-% H ₂ O)	18,3	20,0	10
Natriumcitrat 2 H ₂ O	-	-	14
Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ O	16	16,0	-
Sokalan® CP5	2,7	4,0	5
Seife	0,5	0,5	2
Dehydol® LT7	13,5	13,5	19
Texapon® LS	4,5	5,1	6
Natriumperborat	-	13,5	-
Natriumpercarbonat	13,5	-	19
TAED	6	6	8
Kieselsäure	-	-	8
Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest	Rest

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper. dadurch gekennzeichnet. daß den Ausgangsstoffen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpers, zwischen 1 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 15 Gew.-%, amorphes Natriumsilikat. welches einen Wassergehalt von weniger als 15 Gew.-% aufweist. in fester Form zugemischt wird und diese Mischung dann auf an sich bekannte Weise in Formkörper überführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik hergestellt werden.
- 5 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper mit Hilfe konventioneller Heizverfahren, beispielsweise Heißluft, Infrarotstrahlung, oder mit Hilfe kombinierter Techniken, beispielsweise Mikrowellentechnik und konventionelle Technik, hergestellt werden.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete amorphe Natriumsilikat einen Modulbereich (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) von 1.3 bis 3.0, vorzugsweise von 1,8 bis 3 aufweist.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete amorphe Natriumsilikat zwischen 0,5 und 13 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% Wasser aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Ausgangsstoffen gefüllte Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung unterworfen wird.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside in Form von Compounds in das Verfahren eingebracht werden.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß aniontensidhaltige Compounds eingesetzt werden, die auch nichtionische, amphotere oder kationische Tenside enthalten können.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei verschiedene Compounds eingesetzt werden, wobei anionische und nichtionische Tenside getrennt voneinander in verschiedenen Compounds untergebracht sind.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 15 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 35 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% der Gesamt Rezeptur des Formkörpers aus einem oder mehreren verschiedenen Compounds besteht.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die fertigen Formkörper mit weiteren Substanzen, vorzugsweise Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln nachbehandelt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine zylinderförmiger Körper ist, wobei die Höhe des Zylinders kleiner ist als sein Durchmesser.

Claims

- 40 1. A process for the production of surfactant-containing detergent tablets, characterized in that between 1 and 25% by weight and preferably between 3 and 15% by weight, based on the total weight of the detergent tablet, of amorphous sodium silicate with a water content of less than 15% by weight is added in solid form to and mixed with the starting materials and the resulting mixture is converted into tablets in known manner.
- 45 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the tablets are produced by the microwave method.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the tablets are produced by conventional heating methods, for example hot air, infrared heating, or by combined techniques, for example the microwave method and the conventional method.
- 50 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the dried amorphous sodium silicate has a modulus ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ratio) of 1.3 to 3.0 and preferably in the range from 1.8 to 3.
- 55 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the dried amorphous sodium silicate contains between 0.5 and 1.3% by weight and preferably between 2 and 8% by weight of water.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the mould filled with the starting materials is pre-compressed before microwaving.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the surfactants are introduced into the process in the form of compounds.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that anionic surfactant compounds which may also contain nonionic, amphoteric or cationic surfactants are used.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that at least two different compounds are used, anionic and nonionic surfactants being accommodated separately from one another in different compounds.
10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that at least 15% by weight, preferably at least 35% by weight and more preferably at least 50% by weight of the total tablet formulation consists of one or more different compounds.
11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the final tablets are aftertreated with other substances, preferably detergent ingredients.
12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the tablet is cylindrical in shape, the height of the cylinder being smaller than its diameter.

Revendications

1. Procédé de production de corps moulés constitués d'un produit de lavage ou de nettoyage renfermant un ou plusieurs tensioactifs, caractérisé en ce que, en se référant au poids total du corps moulé de produit de lavage ou de nettoyage, entre 1 et 25 % en poids, de préférence entre 3 et 15 % en poids de silicate de sodium amorphe possédant une teneur en eau inférieure à 15 % en poids sont mélangés sous forme solide aux matières de départ et que ce mélange est ensuite transformé en corps moulé d'une manière connue en soi
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les corps moulés sont produits à l'aide de la technique des micro-ondes.
3. Procédé selon une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que les corps moulés sont produits à l'aide de procédés de chauffage conventionnels, par exemple à l'air chaud ou au rayonnement infrarouge, ou à l'aide de techniques combinées, par exemple par la technique des micro-ondes et la technique conventionnelle.
4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le silicate de sodium amorphe séché présente un module compris dans la plage de modules (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 1,3 à 3,0, de préférence de 1,8 à 3.
5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le silicate de sodium amorphe séché possède entre 0,5 et 13 % en poids, de préférence entre 2 et 8 % en poids d'eau.
6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le moule rempli des matières de départ fait l'objet d'un précompactage avant l'irradiation par les micro-ondes
7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les tensioactifs sont incorporés dans le procédé sous la forme de compounds.
8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des compounds renfermant des surfactifs anioniques, qui peuvent également contenir des tensioactifs non ioniques, amphotères ou cationiques.
9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au moins deux compounds différents, les tensioactifs actifs anioniques et non ioniques étant contenus séparément dans des compounds différents.
10. Procédé selon une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'au moins 15 % en poids, de préférence au moins 35 % en poids et en particulier, au moins 50 % en poids de la formulation totale du corps moulé sont constitués d'un ou de plusieurs compounds différents.

EP 0 877 791 B1

11. Procédé selon une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les corps moulés prêts à l'emploi font l'objet d'un traitement postérieur par d'autres substances, par exemple des ingrédients de produits de lavage ou de nettoyage.

5 12. Procédé selon une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le corps moulé est un corps cylindrique dont la hauteur du cylindre est inférieure à son diamètre.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55