

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 885 289 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

08.06.2005 Patentblatt 2005/23

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

30.05.2001 Patentblatt 2001/22

(21) Anmeldenummer: **97902225.8**

(22) Anmeldetag: **25.01.1997**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 17/06,
C11D 3/39

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1997/000340

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 1997/028245 (07.08.1997 Gazette 1997/34)

(54) **FESTE REINIGUNGSMITTELZUBEREITUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

SOLID DETERGENT PREPARATIONS AND METHOD OF PREPARING THEM

PREPARATIONS D'AGENTS NETTOYANTS SOLIDES ET PROCEDE POUR LEUR OBTENTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT LU NL PT

(30) Priorität: **02.02.1996 DE 19603760**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

23.12.1998 Patentblatt 1998/52

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• **KRUSE, Hans-Friedrich**

D-41352 Korschenbroich (DE)

• **BEAUJEAN, Hans-Josef**

D-41539 Dormagen (DE)

• **GERST, Dirk**

D-40599 Düsseldorf (DE)

• **JESCHKE, Peter**

D-41468 Neuss (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 364 881

EP-A- 0 534 525

EP-A- 0 643 130

WO-A-92/06163

WO-A-96/23048

DE-A- 4 232 170

DE-A- 4 233 696

US-A- 2 714 093

US-A- 4 087 369

US-A- 4 151 105

US-A- 5 300 249

US-A- 5 318 733

EP 0 885 289 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Reinigungsmittelzubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen sowie ein Verfahren zur ihrer Herstellung.

[0002] Schwachalkalische Mittel für das maschinelle Geschirreinigen sind bekannt. In der DE 4232170 werden solche hochwirksamen Mittel für das maschinelle Geschirreinigen beschrieben, bei denen Pentaalkalitrifosphat völlig ersetzt und auch der Gehalt an Phosphatsubstituten wie nativen und synthetischen Polymeren stark reduzieren oder völlig eingeschränkt worden ist. Typische Reinigungsmittel können gemäß dieser Lehre Natriumcitrat, Zitronensäure, Soda, Natriumsilikat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Bleichaktivatoren, Tenside und Enzyme enthalten.

[0003] Bei der Verarbeitung und der Verwendung dieser Mittel kann es aber zu Problemen kommen. Die in herkömmlichen Reinigungsmitteln oft angebotenen Darreichungsform der Pulvermischung hat den Nachteil, daß sie bei der Herstellung und der Verwendung oft stark staubt. Außerdem neigen Pulver genau wie übliche Mischgranulate, in denen die Staubentwicklung schon bedeutend minimiert ist, zum Entmischen der Einzelbestandteile, was sich auf eine reproduzierbare Reinigerleistung nachteilig auswirken kann. Darüber hinaus ist bei herkömmlichen Granulationsverfahren, die oft unter Verwendung von Wasser oder wässrigen Lösungen arbeiten, ein Verkleben und Verbacken der einzelnen Grundkörper oft nicht auszuschließen, was sich negativ auf die Rieselfähigkeit der Reinigungsmittel und damit ihre Dosierfähigkeit, bzw. ihre Lagerstabilität auswirkt. Dies kann bisher nur durch aufwendige, oft mehrstufige, Trocknungsverfahren verhindert werden.

[0004] Aus der DE 39 26 253 sind Verfahren zur Herstellung von Extrudaten bekannt wobei ein homogenes, festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die vorzugsweise in flüssiger, pastenförmiger oder gelartiger Zubereitungsform eingesetzt werden. Das Vorgemisch kann außerdem Pulver und/oder Granulate enthalten wobei die Granulate unter anderem durch Granulierprozesse oder auch durch herkömmliche Sprühtrocknungsprozesse erhalten werden. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems erhöht sich dadurch derart, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann. Die Nachteile der Pulverform werden hier vermieden, aber durch die Verwendung wäßriger Lösungen, wäßriger Plastifizier- und Gleitmittel, bzw. stark hydratwasserhaltiger Komponenten kann es zum Verkleben und Verbacken der Produkte kommen, wodurch Trocknungsprozesse erforderlich werden.

[0005] Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, neue, feste Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen in Form von Preßlingen bereitzustellen, die bei hohem Schüttgewicht als freifließende, nicht zum verbacken neigende Produkte angeboten werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, ein geeignetes Herstellverfahren für derartige Produkte vorzuschlagen, das wasserarm oder wasserfrei arbeitet und mit einem Minimum an Trocknungsprozessen auskommt.

[0006] "Wasserarm" bedeutet in diesem Zusammenhang eine Menge Wasser die, in Abhängigkeit von der Wasseraufnahmefähigkeit der Einsatzstoffe, keinen zusätzlichen Trocknungsschritt mehr nötig macht.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen, worin man feste und flüssige Bestandteile zu einer homogenen, formgebend verpressbaren Masse durch Mischen aufbereitet, die Masse über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Presslingdimension bei Temperaturen oberhalb 30°C strangförmig bei oberhalb 50 bar verpresst, die austretenden verdichteten Materialstränge mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Presslingdimension zuschneidet und gewünschtenfalls die erhaltenen noch plastischen Teilchen formgebend verändert, dadurch gekennzeichnet, dass die Inhaltsstoffe ein zwischen 30°C und 60°C, insbesondere zwischen 35°C und 45°C, schmelzendes Paraffin als Zusatzkomponente enthalten, und man diese nach dem Schneidvorgang/oder nach der weiteren Formgebung durch Abkühlen erstarren läßt. Dies kann zum Beispiel in einem Extruder geschehen.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine feste Reinigungsmittelzubereitung für das maschinelle Geschirrspülen in Form von Presslingen in rieselförmiger Komform, die auf Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l verdichtet sind, enthaltend feste Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise der Klasse der Builder, Alkaliträger, Sauerstoffbleichmittel und/oder Bleichaktivatoren angehören und weiterhin zumindest anteilsweise bei Temperaturen über 30°C flüssige oder plastisch verformbare Stoffe (Flüssigphase), die der Klasse der Tenside angehören können, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigphase ein zwischen 30°C und 60°C, insbesondere zwischen 35°C und 45°C, schmelzendes Paraffin in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% enthält.

[0009] Ohne daß die Erfindung auf eine bestimmte Theorie eingeengt werden soll, wird vermutet, daß die in den erfindungsgemäßen Produkten eingesetzte Komponente mit einem Schmelzpunkt zwischen 30 und 60 °C im Rahmen des Verarbeitungsprozesses als flüssiges Konfektionierungshilfsmittel vorliegt und ihr Erstarren nach Ende der Verar-

beitung zur-Verfestigung der entstandenen Preßlinge beiträgt. Ausschlaggebend ist, daß diese Komponente, auch wenn sie in Abmischung mit anderen Flüssigkomponenten vorliegt, sich verfestigt, d. h. zumindest teilweise auskristallisiert. Dabei wird angenommen, daß die weiterhin flüssigen Anteile der abgekühlten Flüssigphase in dem Porenvolumen der Feststoffe aufgesaugt werden, wo hingegen die erhärteten Anteile zur Verfestigung beitragen.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel die Flüssigphase in Anteilen von 5 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt in 10 bis 15 Gew.-%

[0011] Die beschriebene Flüssigphase enthält die Paraffine in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung, in besonders bevorzugten Ausführungsformen in 2 bis 5 Gew.-%. Der Schmelzpunkt der Paraffine soll dabei bevorzugt zwischen 35 °C und 45 °C liegen.

[0012] Weitere Teile der Flüssigphase können dabei im Sinne der Anmeldung beispielsweise aus der Gruppe der Tenside gewählt werden. (Aniontenside, Kationtenside, Nichtionische Tenside).

[0013] Für die Lösung der vorliegenden Aufgabe besonders bevorzugt ist die Verwendung von nichtionischen Tensiden, die aus der Gruppe der ethoxylierten Fettalkohole, der Alkylpolyglycoside und/oder der Fettsäureglucamide ausgewählt sind.

[0014] Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole. In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bezogen des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

[0015] Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglycoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohole ist oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

[0016] Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808 beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C₆ bis C₁₂ im Fettsäurerest.

[0017] Darüber hinaus können in dem Reinigungsmittel und dem unten beschriebenen Verfahren noch weitere Komponenten verwendet werden, wie im folgenden beispielhaft verdeutlicht wird.

[0018] In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate eingesetzt.

[0019] Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat in Mengen 2 und 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung eingesetzt werden.

[0020] Weitere mögliche Bestandteile sind Sauerstoffbleichmittel. Typische Sauerstoffbleichmittel sind die Alkalimetallperborate und ihre Hydrate und die Alkalimetallpercarbonate, wobei im Rahmen der Erfindung bevorzugt Natriumperborat, als Mono - oder Tetrahydrat, oder Natriumpercarbonat und deren Hydrate in Mengen von 2 bis 12 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung Verwendung finden.

[0021] Typische Bestandteile von Reinigungsmittelzubereitungen für das maschinelle Geschirrspülen, die aus technischen Gründen der erfindungsgemäßen Zubereitung auch nachträglich in Form eines Pulvers, eines Granulats oder als Flüssigkeit zugemischt werden können, sind Bleichaktivatoren, Enzyme, Parfümöle, Korrosionsschutzmittel und Konfektionierungshilfsmittel.

[0022] Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie

Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylenhendi-amin TAED, Tetraacetyl-methylen-di-amin TAMd und Tetraacetylhexylen-di-amin TAHd, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA. Für die vorliegende Erfindung haben sich Bleichaktivatorenanteile zwischen 1 und 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung bewährt.

[0023] Erfindungsgemäß können dem Reinigungsmittel zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optima-se®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades aber auch andere Enzyme können angewendet werden.

[0024] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben, wie sie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben sind. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0025] Weitere bekannte Komponenten für Wasch- und Reinigungsmittel werden oft aus der Gruppe der Parfümöle entnommen. Auch sie können in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein.

[0026] Darüberhinaus können noch andere Zusatzstoffe zur Konfektionierung eingesetzt werden, wie zum Beispiel zum Abpulvern der Restfeuchte in manchen Zubereitungen feinteilige Bezugsbeschlagstoffe, die der Fachmann in der Regel aus der Gruppe der Fällungskieselsäuren, der Alkalicarbonate (besonders Natriumcarbonat), der Alkalihydrogencarbonate (besonders Natriumhydrogencarbonat), der Zeolithe und ähnlicher geeigneter Mittel auswählen kann.

[0027] Eine bevorzugte Reinigungsmittelzubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält so beispielsweise 20 bis 70 Gew.-% Natriumcitrat, 2 bis 10 Gew.-% Tenside, 2 bis 15 Gew.-% Soda, 10 bis 50 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, 2 bis 12 Gew.-% Natriumperborat, 0 bis 30 Gew.-% Polycarbonsäure jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

[0028] Man kann den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzubereitungen als Zumischkomponente auch nachträglich 1 bis 5 Gew.-% Bleichaktivator, 0 bis 5 Gew.-% Enzym und/oder 0 bis 1 Gew.-% Parfümöl zur Konfektionierung beifügen.

[0029] Zur erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe kann die im unten beschriebenen Verfahren verwendete Extrusionsanlage auf verschiedene Weise mit Material beschickt werden. So können z. B. alle zu extrudierenden Komponenten in einem Vorgemisch zugeführt werden, oder im Extruder selbst vermischt werden, wobei dann bevorzugt die flüssigen Komponenten durch einen separaten Stutzen zugeführt werden. Dabei können erfindungsgemäß die weiteren Wirkstoffe, wie insbesondere Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren für Silber, Enzyme und dergleichen, in Granulatform oder als flüssige oder feste Zuschlagstoffe beigemischt werden.

[0030] Man plastifiziert das Gemisch durch Druckaufbau vor den Lochscheiben, Energieeintrag durch die Schnecken und zusätzliche Aufwärmung durch die Mantelheizung des Extruders. Dabei findet die Verpressung der zu extrudierenden Reinigungsmittelmasse bei Drücken oberhalb 50 bar statt. Die besonders bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens arbeitet bei Drücken oberhalb 100 bar.

[0031] Die Temperatur, bei der die Masse so plastifiziert, daß ein Verpressen durch die Lochplatte und ein Schneiden zu zylindrischen Formkörpern möglich ist, ohne daß es zum Verkleben kommt, ist abhängig von den Rezepturbestandteilen und liegt bevorzugt zwischen 45 und 60 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 50°C.

[0032] Im Extruder wird auf möglichst gleichmäßigen Durchsatz durch alle Öffnungen der Lochscheibe geachtet, so daß die Stränge durch die umlaufenden Messer gleichförmig geschnitten werden können. Eine bevorzugte Ausführungsform für kugelförmige Presslinge besteht darin, daß der Durchmesser des Materialstranges ungefähr der Höhe der Teilchen entspricht.

[0033] Zur Kontrolle der Temperatur der austretenden plastifizierten Stränge kann es gewünscht sein diese durch Schockkühlung, insbesondere mittels Kaltluft, vor und/oder während der Zerteilung wenigstens oberflächlich abzukühlen.

[0034] Danach erfolgt dann bevorzugt eine Nachbereitung der noch plastischen Körper in einem marktüblichen Ver-runder, wobei im Anschluß die kugelförmigen Teile noch durch Abpulvern konfektioniert werden können. Dabei ver-

wendet man feinteilige Bezugsbeschlagstoffe, insbesondere Fällungskieselsäuren, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolithe und dergleichen.

[0035] Durch das Arbeiten im grundlegend wasserfreien Milieu unter gleichzeitigem Erhalt der Fähigkeit zur Formgebung der plastifizierten Masse kann in der Regel erfindungsgemäß auf Trockenschritte verzichtet werden. Sollte aber, unter Umständen in Abhängigkeit von der Wasseraufnahmefähigkeit der Einsatzstoffe, noch Restflüssigkeit vorhanden sein, so kann auch ein Trockenschritt durchgeführt werden. Bevorzugt liegt die Wassermenge unter 5 Gew.-% besonders bevorzugt unter 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%. Solch eine geringe Wassermenge, die keinen zusätzlichen Trocknungsschritt mehr erforderlich macht, kann bei der Steuerung der Plastifizierfähigkeit der Mischung sehr nützlich sein. Daher ist bei ausgewählten Beispielen, wenn die Plastifizierung nicht mit anderen bekannten Maßnahmen kontrolliert und verändert wird, ein Wassergehalt oberhalb 1 Gew.-% bevorzugt.

[0036] Nach dem Abkühlen des Produktes auf Raumtemperatur (unter 30°C) können so freifließende nicht zum Verbacken neigende Produkte mit einem Schüttgewicht von 600 bis 1000 g/l erhalten werden.

Beispiele:

[0037] Für die im folgenden beschriebenen Reinigungsmittelzubereitungen wurden in einem Doppelschnecken-Laborextruder der Firma Leistritz verarbeitet.

Beispiel 1:

[0038]

Komponenten		
1.	Trinatriumcitrat (2 H ₂ O)	48
2.	Soda	9,6
3.	Natriumhydrogencarbonat	17,7
4.	Natriumperborat (1 H ₂ O)	7,7
5.	Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄ + 4 EO)	3,8
6.	Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄ + 10 EO) butylether	1,9
7.	Alkylpolyglycosid (C ₈₋₁₀) (70 %ig)	3,8
8.	Paraffin 42/44	2,9
9.	TAED-Granulat	2,0
10.	Enzyme	2,0
11.	Parfüm	0,6

[0039] Die Plastifizierung des kontinuierlich zudosierten Gemisches der Komponenten 1-8 erfolgte im Extruder durch den Energieeintrag der Schnecken, gegebenenfalls durch zusätzliche Mantelheizung und durch Druckaufbau vor der Lochscheibe. Die Temperatur, bei der die Masse so plastifiziert, daß ein Verpressen durch die 1,6 mm Bohrungen der Lochplatte und ein Schneiden zu zylindrischen Formkörpern möglich ist, ohne daß es zum Verkleben kommt, lag im vorliegenden Fall bei 54 - 58 °C. Die zylindrischen Formkörper mit einem Längen-/Durchmesserverhältnis von 1:1 wurden in einem marktüblichen Verrunder zu kugelförmigen Partikeln verarbeitet. Unter Normaltemperatur wurde ein freifließendes, nicht zum Verbacken neigendes Produkt erhalten, welches mit den Komponenten 9-11 zu einem Fertigprodukt mit einem Schüttgewicht von 860 g/l vermischt wurde.

[0040] Führt man das Verfahren mit den Komponenten in dieser Zusammensetzung so, daß man die Feststoffe 1-4 und die Flüssigkomponenten 5-8 jeweils als Mischung in den Extruder dosiert, dann erhält man nach dem Verarbeiten ebenfalls ein Fertigprodukt mit den Eigenschaften des Beispiel 1

Beispiel 2:

[0041]

Komponenten:		
1.	Trinatriumcitrat (2 H ₂ O)	33,5
2.	Zitronensäure (1 H ₂ O)	8,2
3.	Soda	10,0

(fortgesetzt)

Komponenten:		
4.	Natriumhydrogencarbonat	27,3
5.	Natriumperborat (1 H ₂ O)	5,0
6.	Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄ + 4 EO)	2,0
7.	Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄ + 10 EO) butylether	6,0
8.	Paraffin 40/42	3,0
9.	TAED-Granulat	2,0
10.	Enzyme	3,0

[0042] Durch den Einsatz eines Gemisches der Komponenten 1-8 bei der Herstellung des Rohextrudates unter den Bedingungen des Beispiel 1 wurde nach Restabmischung mit den Komponenten 9 und 10 ein gut fließfähiges Produkt mit einem Schüttgewicht von 880 g/l erhalten.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen, worin man feste und flüssige Bestandteile zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse durch Mischen aufbereitet, die Masse über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Preßlingdimension bei Temperaturen oberhalb 30 °C strangförmig bei oberhalb 50 bar verpreßt, die austretenden verdichteten Materialstränge mittels einer Schneidvorrichtung auf die vorbestimmte Preßlingdimension zuschneidet und gewünschtenfalls die noch plastischen Teilchen formgebend verändert, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Inhaltsstoffe zwischen 30°C und 60 °C, insbesondere zwischen 35°C und 45°C, schmelzendes Paraffin als Zusatzkomponente enthalten, und man diese nach dem Schneidvorgang/oder nach der weiteren Formgebung durch Abkühlen erstarren läßt.
- Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Preßlinge mit feinteiligen Bezugsbeschlagstoffen, insbesondere Fällungskieselsäuren, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und dergleichen zur Vermeidung von Oberflächenklebrigkeit abpudert.
- Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man weitere Wirkstoffe, insbesondere Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren für Silber, Enzyme und dergleichen in Granulatform oder als flüssige oder feste Zuschlagstoffe beimischt.
- Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur Entfernung von etwa vorhandenen Restflüssigkeitsmengen einen Trockenschritt einführt.
- Verfahren zur Herstellung von festen Reinigungsmittelzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Verpressung unter Einsatz von stark erhöhtem Druck, insbesondere im Bereich von wenigstens etwa 100 bar und bei mäßig angehobenen Massetemperaturen zum Beispiel im Bereich von 45 bis 60 °C durchführt und gewünschtenfalls durch Schockkühlung, insbesondere mittels Kaltluft die austretenden plastifizierten Stränge vor und/oder während der Zerteilung wenigstens oberflächlich abkühlt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Steuerung der Plastifizierfähigkeit während des Prozesses Wasser in einer Menge zugegeben wird, die keinen zusätzlichen Trocknungsschritt mehr erforderlich macht, und bevorzugt zwischen 1-5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1-3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 1-2 Gew.-% liegt.
- Feste Reinigungsmittelzubereitung für das maschinelle Geschirrspülen in Form von Preßlingen in rieselförmiger Komform, die auf Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l verdichtet sind, enthaltend feste Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise der Klasse der Builder, Alkaliträger, Sauerstoffbleichmittel und/oder Bleichaktivatoren angehören und weiterhin zumindest anteilsweise bei Temperaturen über 30°C flüssige oder plastisch verformbare Stoffe, die der Klasse der Tenside angehören können, enthalten, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Flüssigphase ein zwischen 30 °C und 60 °C, insbesondere zwischen 35 und 45°C, schmelzendes Paraffin in Mengen von 1 bis 15 Gew.% enthält.

8. Feste Reinigungsmittelzubereitung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Flüssigphase 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Gesamtzubereitung, ausmacht.
9. Feste Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Flüssigphase anteilsweise Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, vorzugsweise ethoxylierte, langkettige Alkohole, Alkylpolyglykoside und/oder Fettsäureglucamide eingesetzt werden.
10. Feste Reinigungsmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zwischen 30°C und 60°C schmelzende Paraffin in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reinigungsmittelzubereitung enthalten ist.
11. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Tenside hoche-thoxylierte Fettalkohole verwendet werden.
12. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Builder, Salze mehrfunktioneller Carbonsäuren, insbesondere Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und ge-wünschtenfalls silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate eingesetzt werden.
13. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Alkalisierungs-mittel Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.
14. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Sauerstoffbleich-mittel Natriumperborat, als Mono- oder Tetrahydrat oder Natriumpercarbonat eingesetzt werden.
15. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 20 bis 70 Gew.-% Natriumcitrat, 2 bis 10 Gew.-% Tenside, 2 bis 15 Gew.-% Soda, 10 bis 50 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, 2 bis 12 Gew.-% Natriumperborat, 0 bis 30 Gew.-% Polycarbonsäure enthalten.
16. Reinigungsmittelzubereitung nach den Ansprüchen 7 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Zumischkompo-nente nachträglich 1 bis 5 Gew.-% Bleichaktivator, 0 bis 5 Gew.-% Enzym und/oder 0 bis 1 Gew.-% Parfümöl zur Konfektionierung beigelegt werden.

Claims

1. A process for the production of solid detergent formulations, in which solid and liquid components are mixed to form a homogeneous mouldable paste, the paste thus formed is extruded through extrusion dies with bore diameters corresponding to the predetermined size of the extrudate at temperatures above 30°C and a pressure above 50 bar to form strands, the compacted strands issuing from the extrusion dies are cut by a cutting unit into particles of predetermined size and the still plastic particles obtained are optionally subjected to shaping, **characterized in that** the ingredients contain a paraffin melting between 30°C and 60°C and more particularly between 35°C and 45°C as an added component and the added component is allowed to solidify by cooling after cutting and/or after further shaping.
2. A process for the production of the solid detergent formulations claimed in claim 1, **characterized in that** the granules are dusted with fine-particle coating materials, more particularly precipitated silicas, sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate and the like, to avoid surface tackiness.
3. A process for the production of the solid detergent formulations claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** other active substances, more particularly bleach activators, silver corrosion inhibitors, enzymes and the like, are added in granular form or as liquid or solid additives.
4. A process for the production of the solid detergent formulations claimed in claims 1 to 3, **characterized in that** a drying step is introduced to remove any residual liquid present.
5. A process for the production of the solid detergent formulations claimed in claims 1 to 4, **characterized in that** the extrusion process is carried out under very high pressures, preferably in the region of at least about 100 bar

and at moderately elevated compound temperatures, for example in the range from 45 to 60°C, and if desired the plasticized strands issuing from the extrusion die are at least surface-cooled by shock cooling, more particularly with cold air, before and/or during their size reduction.

- 5 **6.** A process as claimed in claims 1 to 5, **characterized in that**, to control plasticizing behavior during the process, water is optionally added in a quantity which does not necessitate an additional drying step and which is preferably between 1 and 5% by weight, more preferably between 1 and 3% by weight and most preferably between 1 and 2% by weight.
- 10 **7.** A solid detergent formulation for machine dishwashing in the form of free-flowing granules which are compacted to bulk densities of at least 700 g/l and which contain solid ingredients at least partly belonging to the class of builders, alkali carriers, oxygen bleaching agents and/or bleach activators and, in addition, substances which are at least partly liquid or plastic at temperatures above 30°C (liquid phase) and which may belong to the class of surfactants, **characterized in that** the liquid phase contains 1 to 15% by weight of a paraffin melting between 30°C and 60°C and more particularly between 35°C and 45°C.
- 15 **8.** A solid detergent formulation as claimed in claim 7, **characterized in that** the liquid phase makes up 5 to 20% by weight and preferably 10 to 15% by weight, based on the formulation as a whole.
- 20 **9.** A solid detergent formulation as claimed in claim 7 or 8, **characterized in that** surfactants, particularly nonionic surfactants, preferably ethoxylated, long-chain alcohols, alkyl polyglycosides and/or fatty acid glucamides are partly used as the liquid phase.
- 25 **10.** A solid detergent formulation as claimed in claims 7 to 9, **characterized in that** the paraffin melting between 30°C and 60°C is present in quantities of 2 to 5% by weight, based on the detergent formulation as a whole.
- 11.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 10, **characterized in that** highly ethoxylated fatty alcohols are used as surfactants.
- 30 **12.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 11, **characterized in that** salts of polybasic carboxylic acids, more particularly trisodium citrate and/or pentasodium triphosphate, and if desired silicate builders from the class of disilicates are used as builders.
- 13.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 12, **characterized in that** alkali metal carbonates, more particularly sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate or sodium sesquicarbonate, are used as alkalizing agents.
- 35 **14.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 13, **characterized in that** sodium perborate as monohydrate or tetrahydrate or sodium percarbonate is used as the oxygen bleaching agent.
- 40 **15.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 14, **characterized in that** it contains 20 to 70% by weight of sodium citrate, 2 to 10% by weight of surfactants, 2 to 15% by weight of soda, 10 to 50% by weight of sodium hydrogen carbonate, 2 to 12% by weight of sodium perborate and 0 to 30% by weight of polycarboxylic acid.
- 45 **16.** A detergent formulation as claimed in claims 7 to 15, **characterized in that** 1 to 5% by weight of bleach activator, 0 to 5% by weight of enzyme and/or 0 to 1% by weight of perfume oil are subsequently added for compounding.

Revendications

- 50 **1.** Procédé pour la préparation de compositions solides de produits de nettoyage, dans lequel on transforme par mélange des composants solides et liquides en une masse homogène, apte à la mise en forme par moulage par compression, on presse la masse sous forme de boudins sur des matrices perforées à largeurs d'orifices correspondant à la dimension préétablie des comprimés, à des températures supérieures à 30°C et une pression au-dessus de 50 bar, les boudins de matériau densifié sortants sont coupés à la dimension préétablie de comprimé, au moyen d'un dispositif de coupe, et, si on le désire, on modifie pour leur donner une forme les particules encore plastiques obtenues, **caractérisé en ce que** les substances contenues comportent en tant que composant additionnel une paraffine fondant entre 30 et 60°C, en particulier entre 35 et 45°C, et on laisse durcir cette dernière par refroidissement, après l'opération de coupe ou après le formage ultérieur.
- 55

2. Procédé pour la préparation de compositions solides de produits de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les comprimés sont poudrés avec des substances enveloppantes anti-condensation finement divisées, en particulier des acides siliciques précipités, du carbonate de sodium, de l'hydrogénocarbonate de sodium et similaires, pour éviter un état collant de la surface.
3. Procédé pour la préparation de compositions solides de produits de nettoyage selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'on incorpore d'autres substances actives, en particulier des activateurs de blanchiment, des inhibiteurs de corrosion pour l'argent, des enzymes et similaires, sous forme de produits granulés ou sous forme d'additifs liquides ou solides.
4. Procédé pour la préparation de compositions solides de produits de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on introduit une étape de séchage pour l'élimination de quantités de liquide résiduelles encore présentes.
5. Procédé pour la préparation de compositions solides de produits de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'** on effectue le pressage avec utilisation d'une pression fortement accrue, en particulier dans la plage d'au moins environ 100 bars et à des températures modérément élevées de la masse, par exemple dans la plage de 45 à 60°C, et, si on le désire, on refroidit au moins en surface le boudin plastifié sortant, par refroidissement rapide, en particulier au moyen d'air froid, avant et/ou pendant le sectionnement.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** pour régler l'aptitude à la plastification pendant le processus, on ajoute de l'eau en une quantité qui ne rend plus nécessaire une étape de séchage supplémentaire, et qui est de préférence comprise entre 1 et 5 % en poids, de façon particulièrement préférée entre 1 et 3 % en poids, et de façon tout particulièrement préférée entre 1 et 2 % en poids.
7. Composition solide de produit de nettoyage pour le lavage de la vaisselle à la machine, sous forme de comprimés en forme de grains aptes à l'écoulement, qui sont compactés à une densité apparente d'au moins 700 g/l, contenant des composants solides qui appartiennent au moins en partie à la classe des adjuvants actifs de détergence, agents d'alcalinisation, agents de blanchiment oxygénés et/ou activateurs de blanchiment, et en outre des substances au moins en partie liquides ou aptes à la déformation plastique à des températures de plus de 30°C (phase liquide), qui appartiennent à la classe des tensioactifs, **caractérisée en ce que** la phase liquide contient 1 à 15 % en poids d'une paraffine fondant entre 30 et 60°C, en particulier entre 35 et 45°C.
8. Composition solide de produit de nettoyage selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la phase liquide représente de 5 à 20 % en poids, de préférence de 10 à 15 % en poids, par rapport à la composition totale.
9. Composition solide de produit de nettoyage selon la revendication 7 ou 8, **caractérisée en ce qu'** on utilise en tant que phase liquide en partie des tensioactifs, en particulier des tensioactifs non ioniques, de préférence des alcools oxyéthylés à longue chaîne, des alkylpolyglycosides et/ou des glucamides d'acides gras.
10. Composition solide de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisée en ce que** la paraffine fondant entre 30 et 60°C est contenue en proportions de 2 à 5 % en poids, par rapport à la composition totale de produit de nettoyage.
11. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, **caractérisée en ce qu'** on utilise comme tensioactifs des alcools gras à haut degré d'oxyéthylation.
12. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, **caractérisée en ce qu'** on utilise comme adjuvant actif de détergence des sels d'acides polycarboxyliques, en particulier le citrate trisodique et/ou le tripolyphosphate pentasodique et, si on le désire, des adjuvants actifs de détergence de type silicate appartenant à la classe des disilicates.
13. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, **caractérisée en ce qu'** on utilise comme agent d'alcalinisation des carbonates alcalins, en particulier le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium ou le sesquicarbonate de sodium.
14. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, **caractérisée en ce qu'** on utilise comme agent de blanchiment oxygéné du perborate de sodium, sous forme de mono- ou tétrahydrate,

ou du percarbonate de sodium.

5 15. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, **caractérisée en ce qu'elle** contient 20 à 70 % en poids de citrate de sodium, 2 à 10 % en poids de tensioactifs, 2 à 15 % en poids de carbonate de sodium, 10 à 50 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium, 2 à 12 % en poids de perborate de sodium, 0 à 30 % en poids d'acide polycarboxylique.

10 16. Composition de produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, **caractérisée en ce qu'** on ajoute ultérieurement en tant que composant supplémentaire 1 à 5 % en poids d'activateur de blanchiment, 0 à 5 % en poids d'enzyme et/ou 0 à 1 % en poids d'huile essentielle, pour la fabrication.

15

20

25

30

35

40

45

50

55