



(11)

EP 2 358 855 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
06.10.2021 Patentblatt 2021/40

(51) Int Cl.:
C11D 3/10 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01) **C11D 3/37** ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
19.08.2015 Patentblatt 2015/34

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/066101

(21) Anmeldenummer: **09768354.4**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/063689 (10.06.2010 Gazette 2010/23)

(22) Anmeldetag: **01.12.2009**

(54) **MASCHINELLE GESCHIRRSPÜLMITTELTABLETTE**

AUTOMATIC DISHWASHING TABLET

TABLETTE DE DÉTERGENT POUR LAVE-VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

- **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)
- **ZIPFEL, Johannes**
40593 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **05.12.2008 DE 102008060469**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.2011 Patentblatt 2011/34

EP-A1- 1 043 389 WO-A1-00/66701
WO-A1-99/58633 WO-A1-02/053697
WO-A1-2009/024780 WO-A2-02/24848
DE-A1- 4 121 307 DE-A1- 19 640 759
FR-A1- 2 926 088 US-A1- 2006 094 634
US-B1- 6 548 473

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **HOLDERBAUM, Thomas**
40723 Hilden (DE)

EP 2 358 855 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmitteltabletten und betrifft Phosphat freie Wasch- und Reinigungsmitteltabletten sowie Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Wasch- und Reinigungsmitteltabletten sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Pressdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wässrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang.

[0003] Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmitteltabletten auftritt, ist die oftmals unzureichende Stabilität dieser Tabletten gegen die Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung, d.h. gegen Fall- und Stoßbeanspruchungen. Nach dem Verpressen werden die Tabletten auf Transportbändern der Verpackung zugeführt, wobei die Tabletten einzeln oder gruppiert mit einer Folie umhüllt und anschließend in Kartons verpackt werden. Beim Abfüllen trifft die Tablette auf einer annähernd parabelförmigen Wurfbahn aus dem Förderband der Folienumschlagmaschine auf die Kartonwand oder die bereits vorher eingefüllten Tabletten. Hier treten insbesondere bei rechteckigen Tabletten Kräfte in Längsrichtung der Tablette auf, die zu Kantenbruch- und Abriebserscheinungen führen können und das Erscheinungsbild des Formkörpers beeinträchtigen oder gar zu einer völligen Zerstörung der Formkörperstruktur führen.

[0004] In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Entwicklung der Tablettenhärte nach der eigentlichen Verpressung von Bedeutung. Tabletten, die nach der eigentlichen Tablettierung, beispielsweise im Rahmen von Lagerung und Transport nachhärten, ermöglichen den Einsatz geringerer Pressdrücke

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten bereitzustellen, die nach Herstellung nachhärten und damit den Einsatz geringerer Pressdrücke bzw. die Verarbeitung von druckempfindlichen wasch- und reinigungsaktiven Bestandteilen, wie beispielsweise von Enzymen, ermöglichen. Die Verfahrensprodukte sollten sich neben einer ausreichenden Härte weiterhin durch gute Zerfallseigenschaften und eine geringe Abriebsneigung auszeichnen.

[0006] Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgaben mittels einer Phosphat freien ein- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette gelöst werden kann, die in einer ihrer Phasen ein spezifisches Gemisch aus Gerüststoffen und reinigungsaktiven Polymeren aufweist, wobei diese Phasen nur geringe Mengen Citronensäure und keine Bleichmittel enthalten.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine ein- oder mehrphasige, Phosphat freie Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase bzw. eine der Phasen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- a) 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- b) 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat
- c) 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

enthält, frei ist von Bleichmittel und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phase, weniger als 1 Gew.-% Citronensäure enthält, wobei das wasch- oder reinigungsaktive Polymer c) ein Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere umfasst.

[0008] Das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten eingesetzte Gerüststoffsystem umfasst 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat sowie 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat.

[0009] Eine ein- oder mehrphasige, Phosphat freie Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase bzw. eine der Phasen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- a) 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat
- b) 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat
- c) 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

enthält, frei ist von Bleichmittel und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phase, weniger als 1 Gew.-% Citronensäure enthält, wobei das wasch- oder reinigungsaktive Polymer c) ein Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere umfasst

ist damit ebenso Gegenstand der vorliegenden Anmeldung wie ein
eine ein- oder mehrphasige, Phosphat freie Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass die
Phase bzw. eine der Phasen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- 5 a) 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
 b) 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat
 c) 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

enthält, frei ist von Bleichmittel und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phase, weniger als 1 Gew.-% Citronensäure
enthält, wobei das wasch- oder reinigungsaktive Polymer c) ein Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere
umfasst

sofern in diesen Verfahren die Gesamtmenge des eingesetzten Natriumcarbonats und Natriumhydrogencarbonats be-
zogen auf das Gesamtgewicht der Tablettenphase, 15 bis 89,8 Gew.-% beträgt.

[0010] Erfindungsgemäße ein- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten in ihrer auf Natri-
umcarbonat, Citrat und Polymer basierten Phase weniger als 1 Gew.-% Citronensäure. Um die Tabletteneigenschaften
wie Tablettenhärte, Friabilität und Nachhärteeigenschaften weiter zu verbessern, hat es sich als vorteilhaft erwiesen,
den Citronensäuregehalt in dieser Phase auf weniger als 0,5 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-% abzu-
senken. Besonders bevorzugte Tablettenphasen sind frei von Citronensäure.

[0011] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine ein- oder mehrphasige, Phosphat
freie Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, dadurch gekennzeichnet, dass die Phase bzw. eine der Phasen, bezogen
auf ihr Gesamtgewicht,

- a) 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
 b) 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat
25 c) 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

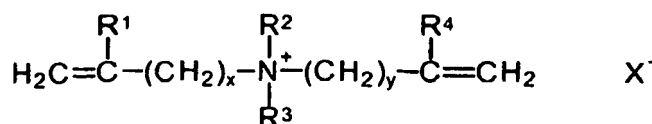
enthält und frei ist von Citronensäure und von Bleichmittel, wobei das wasch- oder reinigungsaktive Polymer c) ein
Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere umfasst.

[0012] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten als waschoder reinigungsaktives
Polymer c) ein Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere.

[0013] "amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Anmeldung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe
in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann
es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0014] Bevorzugte amphotere Polymere weisen eine Monomereinheit der Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$ auf, in der jeder
Rest R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C_{1-30}
linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C_{1-30} linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyal-
koxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen
Stickstoff, mindestens ein quaternisiertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im
Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R^1 , R^2 , R^3 ,
 R^4 eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens
ein quaternisiertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte amphotere Polymere enthalten als Monome-
reinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel

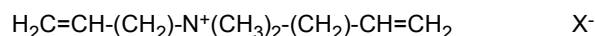


bei der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
6 Kohlenstoffatomen steht; R^2 und R^3 unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe
stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich
vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3
stehen. X repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hy-
drogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat,
Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

[0016] Bevorzugte Reste R^1 und R^4 in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$,

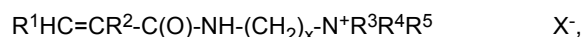
-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH.

[0017] Ganz besonders bevorzugt werden amphotere Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ und R⁴ für H stehen, R² und R³ für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechende Monomereinheit der Formel



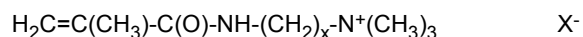
werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0018] Weitere besonders bevorzugte amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0019] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung amphotere Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ für H und R², R³, R⁴ und R⁵ für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) bezeichnet.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugt werden amphotere Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0021] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionische Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0022] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0023] Bevorzugt einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0024] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monomeren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid umfassen.

[0025] Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0026] Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0027] In Bezug auf die Tabletteneigenschaften wie Tablettenhärte, Friabilität und Nachhärteeigenschaften haben sich die amphoteren Polymeren den anionischen Polymeren als überlegen erwiesen, weshalb die amphoteren Polymer eingesetzt werden.

[0028] Die erfindungsgemäßen Tabletten(phasen) enthalten die drei Bestandteile 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat sowie 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat und 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungs-aktives Polymere gemäß den Ansprüchen. Die Menge dieser Gerüststoffe kann in bevorzugten Verfahrensvarianten zugunsten anderer wasch- und reinigungsaktiver Substanzen beschränkt werden.

[0029] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält die Phase bzw. eine der Phasen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% und insbesondere 30 bis 40 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.

[0030] In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthält die Phase bzw. eine der Phasen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette 15 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% Citrat.

[0031] In einer dritten bevorzugten Ausführungsform enthält die Phase bzw. eine der Phasen der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere enthält.

[0032] Als weitere wasch- und reinigungsaktive Inhaltsstoffe erfindungsgemäßer Tablettenphasen eignen sich insbesondere nichtionische Tenside und Enzyme.

[0033] Der Zusatz nichtionischen Tensids zu den erfindungsgemäßen Tabletten(phasen) verbessert deren positive physikalische Eigenschaften. Dies gilt insbesondere für Tensidmengen bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise bis 4,0 Gew.-%.

[0034] Bevorzugte erfindungsgemäße ein- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten sind daher dadurch gekennzeichnet, dass die Phase bzw. eine der Phasen 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.

[0035] Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin Tenside enthalten. Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

[0036] Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. 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.

[0037] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0038] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

[0039] Als in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tabletten(phasen) besonders vorteilhaft haben sich die nichtionischen Tenside aus der Gruppe der Hydroxymischether erwiesen. Diese nichtionischen Tenside werden nachfolgend beschrieben.

[0040] Tenside der allgemeinen Formel $R^1-CH(OH)CH_2O-(AO)_w-(A'O)_x-(A''O)_y-(A'''O)_z-R^2$, in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder-Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0041] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die, gemäß der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 30 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 30 und 60 steht.

[0042] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen

hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0043] Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen nichtionischen Tenside mit einer freien Hydroxylgruppe an einer der beiden endständigen Alkylreste kann im Vergleich zu herkömmlichen polyalkoxylierten Fettalkoholen ohne freie Hydroxylgruppe die Bildung von Belägen bei der maschinellen Geschirrrreinigung deutlich verbessert werden.

[0044] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_x[CH_2CH(R^3)O]_yCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-CH_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $R^3 = -CH_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0045] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0046] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0047] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_xCH_2CH(OH)CH_2OR^2$ vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0048] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0049] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0050] Bevorzugte ein- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass die Phase bzw. eine der Phasen weniger als 1,0 Gew.-% und insbesondere kein anionisches Tensid enthalten, da der Zusatz anionischer Tenside sich im Hinblick auf die Tabletten(phases)eigenschaften, insbesondere deren Härte, Friabilität und Nachhärteverhalten als nachteilig erwiesen hat.

[0051] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0052] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisinen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7

[0053] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0054] Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Einsetzbar sind weiterhin Lipasen, beziehungsweise Cutinasen, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind.

[0055] Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

[0056] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

[0057] Erfindungsgemäß bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten(phasen) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie 1,0 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 18 Gew.-% Enzymzubereitung enthalten.

[0058] Einige besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteltabletten(phasen) sind in den nachfolgenden Tabellen A bis E aufgeführt.

Tabelle A

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	15 bis 89,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 84,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
* amphoterer Copolymer				

Tabelle B

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	15 bis 88,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 83,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Enzymzubereitung	1,0 bis 22	2,0 bis 20	2,0 bis 20	5, 0 bis 18
* amphoterer Copolymer				

Tabelle C

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	15 bis 89,2	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 84,2	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Amylasezubereitung	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,2 bis 8	0,5 bis 6
* amphoterer Copolymer				

Tabelle D

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	15 bis 88,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 83,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Proteasezubereitung	1,0 bis 20	2,0 bis 18	2,0 bis 18	5, 0 bis 15
* amphoterer Copolymer				

Tabelle E

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	15 bis 88,2	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 83,2	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Amylasezubereitung	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,2 bis 8	0,5 bis 6
Proteasezubereitung	1,0 bis 20	2,0 bis 18	2,0 bis 18	5, 0 bis 15
* amphoterer Copolymer				

[0059] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die zuvor beschriebene erfindungsgemäße Tablettenphase auf Basis von Carbonat, Citrat und Polymer Bestandteil einer zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette.

[0060] Diese zwei- oder mehrphasige Wasch- oder Reinigungsmitteltablette enthält in ihren weiteren Phasen ebenfalls wasch- und reinigungsaktive Inhaltsstoffe, wobei die Zusammensetzung der weiteren Phasen nicht mit der Zusammensetzung der ersten Tablettenphase identisch ist. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die zweite Tablettenphase B neben einem Gerüststoffsystem auf Carbonat Basis weiterhin ein Sauerstoffbleichmittel.

[0061] Als bevorzugtes Bleichmittel enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel ein Sauerstoffbleichmittel aus der Gruppe Natriumpercarbonat, Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Weiterhin können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Wegen seiner guten Bleichleistung wird das Natriumpercarbonat besonders bevorzugt.

[0062] Ein besonders bevorzugtes Sauerstoffbleichmittel ist das Natriumpercarbonat.

[0063] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, wobei sich Tetraacetylenylendiamin (TAED) als besonders geeignet erwiesen hat.

[0064] Bei den Bleichkatalysatoren handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0065] Mit besonderem Vorzug werden Komplexe des Mangans in der Oxidationsstufe II, III, IV oder IV eingesetzt, die vorzugsweise einen oder mehrere makrocyclische(n) Ligand(en) mit den Donorfunktionen N, NR, PR, O und/oder S enthalten. Vorzugsweise werden Liganden eingesetzt, die Stickstoff-Donorfunktionen aufweisen. Dabei ist es besonders bevorzugt, Bleichkatalysator(en) in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzen, welche als makromolekulare Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me-TACN), 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan (Me-TACD), 2-Methyl-1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/Me-TACN) und/oder 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan (Me/TACN) enthalten. Geeignete Mangankomplexe sind beispielsweise $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})_1(\text{TACN})_2](\text{BPh}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-O})_6(\text{TACN})_4](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_1(\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me/Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2(\text{OAc} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$.

[0066] Einige besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmitteltabletten(phasen) sind in den nachfolgenden Tabellen F bis J aufgeführt.

Tabelle F

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tablettenphase 1				
Natriumcarbonat	15 bis 89,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 84,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
Tablettenphase 2				
Natriumcarbonat	15 bis 90	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Natriumpercarbonat	10 bis 85	10 bis 70	10 bis 55	10 bis 40
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
* amphoterer Copolymer				

Tabelle G

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tablettenphase 1				
Natriumcarbonat	15 bis 88,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 83,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Enzymzubereitung	1,0 bis 22	2,0 bis 20	2,0 bis 20	5, 0 bis 18

EP 2 358 855 B2

(fortgesetzt)

Tablettenphase 2				
Natriumcarbonat	15 bis 90	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Natriumpercarbonat	10 bis 85	10 bis 70	10 bis 55	10 bis 40
Citronensäure	0 bis 30	1,0 bis 15	1,0 bis 15	1,0 bis 15
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
* amphoterer Copolymer				

Tabelle H

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tablettenphase 1				
Natriumcarbonat	15 bis 89,2	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 84,2	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Amylasezubereitung	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,2 bis 8	0,5 bis 6
Tablettenphase 2				
Natriumcarbonat	15 bis 90	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Natriumpercarbonat	10 bis 85	10 bis 70	10 bis 55	10 bis 40
Citronensäure	0 bis 30	1,0 bis 15	1,0 bis 15	1,0 bis 15
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
* amphoterer Copolymer				

Tabelle I

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
Tablettenphase 1				
Natriumcarbonat	15 bis 88,3	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Citrat	10 bis 83,3	15 bis 55	20 bis 50	25 bis 40
Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10	0,2 bis 8,0
Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0	2,0 bis 6,0
Proteasezubereitung	1,0 bis 20	2,0 bis 18	2,0 bis 18	5,0 bis 15
Tablettenphase 2				
Natrium(hydrogen)carbonat	15 bis 90	20 bis 50	25 bis 45	30 bis 40
Natriumpercarbonat	10 bis 85	10 bis 70	10 bis 55	10 bis 40
Citronensäure	0 bis 30	1,0 bis 15	1,0 bis 15	1,0 bis 15
Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40	2 bis 30
* amphoterer Copolymer				

Tabelle J

	Rezeptur 1 [Gew.-%]	Rezeptur 2 [Gew.-%]	Rezeptur 3 [Gew.-%]	Rezeptur 4 [Gew.-%]
5	Tablettenphase 1			
	Natriumcarbonat	15 bis 88,2	20 bis 50	25 bis 45
	Citrat	10 bis 83,2	15 bis 55	20 bis 50
10	Polymer *	0,05 bis 20	0,05 bis 15	0,1 bis 10
	Nichtionisches Tensid	0,5 bis 10	1,0 bis 8,0	2,0 bis 6,0
	Amylasezubereitung	0,1 bis 10	0,2 bis 8	0,2 bis 8
	Proteasezubereitung	1,0 bis 20	2,0 bis 18	2,0 bis 18
15	Tablettenphase 2			
	Natriumcarbonat	15 bis 90	20 bis 50	25 bis 45
	Natriumpercarbonat	10 bis 85	10 bis 70	10 bis 55
20	Citronensäure	0 bis 30	1,0 bis 15	1,0 bis 15
	Misc	0 bis 40	2 bis 30	0 bis 40
	* amphoterer Copolymer			

[0067] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches

i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat

ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat

iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure

iv) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung

i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

iii) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;

c) optional Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs, wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoterer Polymer enthält.

[0068] Das in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Gerüststoffsystem umfasst 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat sowie 10 bis 85 Gew.-% Citrat.

[0069] Ein Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches

i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat

ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat

iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure

iv) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung

i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

iii) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;

c) optional Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs, wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoter Polymer enthält,

ist damit ebenso Gegenstand der vorliegenden Anmeldung wie ein Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfassend die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches

i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat

ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat

iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure

iv) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung

i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

iii) optional weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;

c) optional Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoter Polymer enthält, sofern in diesen Verfahren die Gesamtmenge des eingesetzten Natriumcarbonats und Natriumhydrogencarbonats bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten teilchenförmigen Vorgemischs, 15 bis 90 Gew.-% beträgt.

[0070] Das in Schritt a) bereitgestellte erste teilchenförmige Vorgemisch enthält die beiden Bestandteile 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat sowie 10 bis 85 Gew.-% Citrat. Die Menge dieser Gerüststoffe kann in bevorzugten Verfahrensvarianten zugunsten anderer wasch- und reinigungsaktiver Substanzen beschränkt werden.

[0071] In einer ersten bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das erste teilchenförmige Vorgemisch, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% und insbesondere 30 bis 40 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat enthält.

[0072] In einer zweiten bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das erste teilchenförmige Vorgemisch, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, 15 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% Citrat enthält.

[0073] Ebenso wie die Menge der in Verfahrensschritt a) eingesetzten Gerüststoffe kann auch die Menge des in Verfahrensschritt b) eingesetzten Polymers und Wassers variiert werden. Als für die Härte, den Zerfall und die Abriebs-eigenschaften der Tabletten vorteilhaft haben sich dabei solche erfindungsgemäße Verfahren erwiesen, bei denen das Gewichtsverhältnis des ersten teilchenförmigen Vorgemischs zur flüssigen Polymerzubereitung zwischen 150:1 und 10:1, vorzugsweise zwischen 120:1 und 14:1 und insbesondere zwischen 100:1 und 17:1 beträgt.

[0074] Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymere sind solche Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt b) aufgetragene Polymerzubereitung, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 50, vorzugsweise 8 bis 40 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer enthält. Hieraus ergibt sich, dass der Wassergehalt der in Schritt b) eingesetzten Polymerzubereitung, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

bevorzugt 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 92 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% Wasser beträgt.

[0075] Das im Anschluss an Schritt b) bzw. nach Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene, für die Tablettierung vorgesehene zweite teilchenförmige Vorgemisch weist vorzugsweise einen Gehalt an wasch- oder reinigungsaktiven Polymer, vorzugsweise amphoterem Polymer, zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 bis 8 Gew.-% auf.

[0076] Selbstverständlich können in dem erfindungsgemäßen Verfahren neben den beschriebenen Gerüststoffen und Polymeren auch weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen verarbeitet werden. Diese weiteren wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen können einen Bestandteil des in Schritt a) bereitgestellten teilchenförmigen Vorgemisches bilden, können alternativ oder in Ergänzung aber auch Bestandteil der in Schritt b) aufgetragenen flüssigen Polymerzubereitung sein. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es weiterhin, dass dem zweiten teilchenförmigen Vorgemisch im Anschluss an Schritt b) in einem weiteren Verfahrensschritt c) vor der Tablettierung weitere wasch- und reinigungsaktive Substanzen zugemischt werden.

[0077] Weitere bevorzugte Gegenstände der vorliegenden Anmeldung sind daher die folgenden Verfahrensvarianten zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette:

Verfahrensvariante A

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches

- i) 15 bis 85 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- ii) 10 bis 80 Gew.-% Citrat
- iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure
- iv) 5 bis 75 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung

- i) 40 bis 96 Gew.-% Wasser
- ii) 2 bis 58 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer
- iii) optional 2 bis 58 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;

c) optional Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoter Polymer enthält.

Verfahrensvariante B

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches

- i) 15 bis 85 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- ii) 10 bis 80 Gew.-% Citrat
- iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure
- vi) optional 5 bis 75 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung

- i) 40 bis 96 Gew.-% Wasser
- ii) 2 bis 58 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer
- iii) 2 bis 58 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;

c) optional Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoterer Polymer enthält.

Verfahrensvariante C

- 5 a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilchenförmigen Vorgemisches
 - i) 15 bis 85 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
 - 10 ii) 10 bis 80 Gew.-% Citrat
 - iii) kein Bleichmittel, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure
 - iv) optional 5 bis 75 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile
- b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Polymerzubereitung
 - 15 i) 40 bis 96 Gew.-% Wasser
 - ii) 2 bis 58 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer
 - iii) optional 2 bis 58 Gew.-% weitere wasch- oder reinigungsaktive Bestandteile auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;
 - 20 c) Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen;
 - d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoterer Polymer enthält.

- 25 **[0078]** Die erfindungsgemäßen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Polymerzubereitung b) ein amphoterer Polymer enthält.
- [0079]** Die Gruppe der amphoterer Polymere und ihrer erfindungsgemäß bevorzugten Vertreter wurde bereits weiter oben eingehend beschrieben, weshalb an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen auf die dortigen Ausführungen verwiesen wird.
- 30 **[0080]** Besonders bevorzugte Verfahren unter Einsatz amphoterer Polymere sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

- 35 **[0081]**
 - Wasch- und reinigungsaktives Polymer aus Schritt b)
 - 40 Copolymer eines Diallyldimethylammoniumsalzes
 - Copolymer eines Diallyldimethylammoniumsalzes mit Acrylsäure
 - Copolymer, umfassend
 - 45 i) 0,5 bis 30 Gew.-% Diallyldimethylammoniumsalz
 - ii) 70 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure
 - 50 Copolymer eines Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumsalzes
 - Copolymer eines Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumsalzes mit Acrylsäure
 - Copolymer, umfassend
 - 55 i) 0,5 bis 30 Gew.-% Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumsalz
 - ii) 70 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure

[0082] Wie zuvor ausgeführt, können das erste teilchenförmige Vorgemisch ebenso wie die in Schritt b) aufgebraachte flüssige Polymerzubereitung weitere wasch- und reinigungsaktive Substanzen enthalten. Gleichzeitig oder in Ergänzung hierzu können diese weiteren wasch- und reinigungsaktiven Substanzen dem zweiten teilchenförmigen Vorgemisch vor der Tablettierung auch in dem optionalen Verfahrensschritt c) zugefügt werden.

[0083] Zur Gruppe dieser weiteren wasch- und reinigungsaktiven Substanzen zählen beispielsweise die Tenside, die Enzyme sowie die Duft- oder Farbstoffe.

[0084] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt d) tablettierte teilchenförmige Vorgemisch 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält, wobei nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C besonders bevorzugt sind.

[0085] Durch den Einsatz entsprechender Tensidmengen konnten die Härte sowie die Zerfalls- und Abriebseigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Tabletten verbessert werden.

[0086] Die Gruppe der Tenside und ihrer erfindungsgemäß bevorzugten Vertreter wurde bereits weiter oben eingehend beschrieben, weshalb an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen auf die dortigen Ausführungen verwiesen wird.

[0087] Die Gruppe der Enzyme und ihrer erfindungsgemäß bevorzugten Vertreter wurde ebenfalls bereits weiter oben eingehend beschrieben, weshalb an dieser Stelle zur Vermeidung von Wiederholungen wiederum auf die dortigen Ausführungen verwiesen wird.

[0088] Die Enzyme werden vorzugsweise vor der Tablettierung in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens in das Vorgemisch eingearbeitet.

[0089] Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren und Verfahrensvarianten sind vorzugsweise Bestandteil eines mehrstufigen Prozesses zur Herstellung zwei- oder mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten.

[0090] In einer ersten Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter Verfahren werden die erfindungsgemäßen Natriumcarbonat, Citrat und Polymer gemäß der Ansprüchen basierten Tablettenphasen auf eine vorgefertigte ein- oder mehrphasige Tablette aufgepresst.

[0091] Eine bevorzugte Verfahrensvariante dieser ersten Gruppe von Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfasst die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend

- i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat
- iii) kein Bleichmittel und weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure;

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend

- i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser
- ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs und Aufbringen dieses zweiten teilchenförmigen Vorgemischs auf die Oberseite einer vorgefertigten ein- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs auf die Oberseite der vorgefertigten ein- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette unter Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoter Polymer enthält.

[0092] Eine zweite bevorzugte Verfahrensvariante dieser ersten Gruppe von Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfasst die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend

- i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat
- iii) kein Bleichmittel und weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure;

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend

- i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs

c) Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen und Aufbringen des resultierenden teilchenförmigen Vorgemisches auf die Oberseite einer vorgefertigten ein- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs auf die Oberseite der vorgefertigten ein- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette unter Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette,

wobei die flüssige Polymer zubereitung ein amphoter Polymer enthält.

[0093] In einer zweiten Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter Verfahren werden auf die erfindungsgemäßen Natriumcarbonat, Citrat und Polymer gemäß der Ansprüchen basierten Tablettenphasen weitere ein- oder mehrphasige Tablette aufgepresst.

[0094] Eine bevorzugte Verfahrensvariante dieser zweiten Gruppe von Verfahren zur Herstellung einer Phosphatfreien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfasst die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend

i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat

ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat

iii) kein Bleichmittel und weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure;

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend

i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemisches unter Ausbildung einer ersten Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

e) Aufbringen eines weiteren, von den vorherigen teilchenförmigen Vorgemischen unterschiedlichen teilchenförmigen Vorgemisches auf die Oberseite der ersten Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

f) Tablettierung des weiteren teilchenförmigen Vorgemisches unter Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

wobei die flüssige Polymerzubereitung ein amphoter Polymer enthält.

[0095] Eine bevorzugte Verfahrensvariante dieser zweiten Gruppe von Verfahren zur Herstellung einer Phosphatfreien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfasst die Schritte:

a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend

i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat

ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat

iii) kein Bleichmittel und weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise keine Citronensäure;

b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend

i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser

ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs

c) Zumischen weiterer wasch- oder reinigungsaktiver Substanzen

d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemisches unter Ausbildung einer ersten Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

e) Aufbringen eines weiteren, von den vorherigen teilchenförmigen Vorgemischen unterschiedlichen teilchenförmigen Vorgemisches auf die Oberseite der ersten Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

f) Tablettierung des weiteren teilchenförmigen Vorgemisches unter Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen

Wasch- oder Reinigungsmitteltablette;

wobei die flüssige Polymerzubereitung ein amphoter Polymer enthält.

[0096] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist eine mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Wasch- oder Reinigungsmitteltablette.

[0097] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten eignen sich aufgrund ihrer guten Härte-, Zerfalls- und Abriebeigenschaften insbesondere für den Einsatz in Haushaltsgeschirrspülmaschinen und Textilwaschmaschinen.

[0098] Ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Reinigungsmitteltablette ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0099] Ein letzter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist schließlich ein Verfahren zum Textilreinigung in einer Textilwaschmaschine unter Einsatz einer erfindungsgemäßen Waschmitteltablette.

Beispiel

[0100]

A. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Reinigungsmitteltabletten wurden die folgenden drei Vorgemische hergestellt und mit einer Presskraft von 50 kN zu einphasigen Tabletten von 20 g Gesamtgewicht verpresst.

	V1 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]	E2 [Gew.-%]
Natriumcarbonat	37,4	37,4	37,4
Natriumcitrat	30,3	33,3	33,3
Citronensäure	3,0	-	-
Silikat	3,6	3,6	3,6
Amphoteres Copolymer ^{a)}	2,2	2,2	2,2
Nichtionisches Tensid	3,2	3,2	4,1
Amylase-Zubereitung	2,7	2,7	2,7
Protease-Zubereitung	11,6	11,6	11,6
Misc, Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
^{a)} amphoter Copolymer eines Diallyldimethylammoniumsalzes mit Acrylsäure ^{b)} nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether			

Im Verlauf des Herstellverfahrens wurden die Verbackungsneigung des teilchenförmigen Vorgemisches sowie die Tablettenhärte und die Friabilität der Tabletten bestimmt.

	V1	E1	E2
Verbackungsneigung *	4	1	2,5
Tablettenhärte [N]	< 200	220	203
Tablettenfriabilität [Gew.-%]	> 3	0,22	0,25
* Verbackungsneigung: 1 (sehr niedrig) bis 4 (sehr hoch)			

B. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde ein erstes teilchenförmiges Vorgemisch

V1: mit einer festen Polymerzubereitung

V2: mit einer festen Polymerzubereitung und einer getrennt hiervon aufgetragenen Menge Wasser

E1: mit einer Polymer-Wasser-Mischung beaufschlagt.

[0101] Der auf diese Weise erhaltenen zweiten teilchenförmigen Zubereitung wurden anschließend Niotensid, Silikat, Enzyme sowie Bestandteile zugemischt. Die genaue Zusammensetzung des hierauf resultierenden Tablettenvorgemisches ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

	V1 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]
Vorgemisch			
5 Natriumcarbonat	39,4	37,6	37,6
Citrat	27,3	27,3	27,3
Polymerlösung			
amphoteres Polymers ^{a)}	0,4	0,4*	0,4**
Wasser	-	1,8*	1,8**
10 Zumischung			
Niotensid ^{b)}	3,8	3,8	3,8
Silikat	3,6	3,6	3,6
Enzyme	14,0	14,0	14,0
Misc	ad 100	ad 100	ad 100
15	^{a)} amphoter Copolymer eines Diallyldimethylammoniumsalzes mit Acrylsäure ^{b)} nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Hydroxymischether * Polymer und Wasser werden getrennt voneinander aufgebracht ** Polymer und Wasser werden in Form einer Polymer-Wasser-Mischung aufgebracht.		

[0102] Die resultierenden Tablettenvorgemische wurden mit einer Presskraft von 55 N zu Tabletten mit einem Gewicht von 21 g verpresst.

	V1	V2	E1
25 Tablettenhärte [N] ¹⁾	196	201	195
Tablettenhärte [N] ²⁾	287	342	375
Friabilität [Gew.-%]	0,48	0,15	0,12
30	¹⁾ Tablettenhärte direkt nach Tablettierung ²⁾ Tablettenhärte nach 3-tägiger Lagerung		

[0103] Wie den erhaltenen Daten entnommen werden kann, härten die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Zusatz einer Polymer-Wasser-Mischung hergestellten Tabletten bei gleichem Pressdruck deutlich stärker nach als die in den Vergleichsversuchen unter Zusatz fester Polymerzubereitungen hergestellten Tabletten und erreichen eine insgesamt höhere Gesamthärte.

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrphasige, Phosphat-freie Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- a) 15 bis 89,8 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
- b) 10 bis 84,8 Gew.-% Citrat
- c) 0,05 bis 20 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer

enthält, frei ist von Bleichmittel und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phase, weniger als 1 Gew.-% Citronensäure enthält, wobei das wasch- oder reinigungsaktive Polymer c) ein Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere umfasst.

2. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% und insbesondere 30 bis 40 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat enthält.

3. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen 15 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 40 Gew.-% Citrat enthält.

4. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer aus der Gruppe der amphoteren Polymere enthält, wobei sich die Gesamtmenge an wasch- oder reinigungsaktivem Polymer jeweils ebenfalls in dem angegebenen Bereich bewegt.
5. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.
6. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phase bzw. eine der Phasen 1,0 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5,0 bis 18 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.
7. Verfahren zur Herstellung einer Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmitteltablette, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen eines ersten teilchenförmigen Vorgemisches, enthaltend
 - i) 15 bis 90 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat
 - ii) 10 bis 85 Gew.-% Citrat
 - iii) kein Bleichmittel und weniger als 1 Gew.-% Citronensäure;
 - b) Aufbringen einer flüssigen Polymerzubereitung, enthaltend
 - i) 40 bis 98 Gew.-% Wasser
 - ii) 2 bis 60 Gew.-% wasch- oder reinigungsaktives Polymer auf das erste teilchenförmige Vorgemisch unter Erhalt eines zweiten teilchenförmigen Vorgemischs;
 - d) Tablettierung des zweiten teilchenförmigen Vorgemischs unter Ausbildung einer Wasch-oder Reinigungsmitteltablette,**dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Polymerzubereitung b) ein amphoter Polymer enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis des ersten teilchenförmigen Vorgemischs zur flüssigen Polymerzubereitung zwischen 150:1 und 10:1, vorzugsweise zwischen 120:1 und 14:1 und insbesondere zwischen 100:1 und 17:1 beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in Schritt d) tablettierte teilchenförmige Vorgemisch 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 6,0 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthält.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem zweiten teilchenförmigen Vorgemisch im Anschluss an Schritt b) in einem weiteren Verfahrensschritt c) vor der Tablettierung weitere wasch- und reinigungsaktive Substanzen zugemischt werden.
11. Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine unter Einsatz eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

Claims

1. A single or multiphase, phosphate-free washing or cleaning agent tablet, **characterized in that** the phase or one of the phases contains, based on the total weight thereof,
 - a) 15 to 89.8 wt.% sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate
 - b) 10 to 84.8 wt.% citrate
 - c) 0.05 to 20 wt.% of a washing-active or cleaning-active polymer,

is free of bleaching agents and, based on the total weight of the phase, contains less than 1 wt.% citric acid, the

washing-active or cleaning-active polymer c) comprising a polymer from the group of amphoteric polymers.

2. The washing or cleaning agent tablet according to claim 1, **characterized in that** the phase or one of the phases contains 20 to 50 wt.%, preferably 25 to 45 wt.% and in particular 30 to 40 wt.%, sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate.

3. The washing or cleaning agent tablet according to one of the preceding claims, **characterized in that** the phase or one of the phases contains 15 to 55 wt.%, preferably 20 to 50 wt.% and in particular 25 to 40 wt.%, citrate.

4. The washing or cleaning agent tablet according to one of the preceding claims, **characterized in that** the phase or one of the phases contains 0.05 to 15 wt.%, preferably 0.1 to 10 wt.% and in particular 0.2 to 8 wt.%, of a washing-active or cleaning-active polymer from the group of amphoteric polymers, the total amount of washing-active or cleaning-active polymer likewise being in the specified range in each case.

5. The washing or cleaning agent tablet according to one of the preceding claims, **characterized in that** the phase or one of the phases contains 0.5 to 10 wt.%, preferably 1.0 to 8.0 wt.% and in particular 2.0 to 6.0 wt.%, non-ionic surfactant.

6. The washing or cleaning agent tablet according to one of the preceding claims, **characterized in that** the phase or one of the phases contains 1.0 to 22 wt.%, preferably 2.0 to 20 wt.% and in particular 5.0 to 18 wt.%, enzyme preparation.

7. A method for producing a phosphate-free washing or cleaning agent tablet, comprising the steps of:

a) providing a first particulate premix containing

i) 15 to 90 wt.% sodium carbonate and/or sodium hydrogen carbonate

ii) 10 to 85 wt.% citrate

iii) no bleaching agents and less than 1 wt.% citric acid;

b) applying a liquid polymer preparation containing

i) 40 to 98 wt.% water

ii) 2 to 60 wt.% of a washing-active or cleaning-active polymer to the first particulate premix to obtain a second particulate premix;

d) tableting the second particulate premix to form a washing or cleaning agent tablet,

characterized in that the liquid polymer preparation b) contains an amphoteric polymer.

8. The method according to claim 7, **characterized in that** the weight ratio of the first particulate premix to the liquid polymer preparation is between 150:1 and 10:1, preferably between 120:1 and 14:1 and in particular between 100:1 and 17:1.

9. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the particulate premix which is tableted in step d) contains 0.5 to 10 wt.%, preferably 1.0 to 8.0 wt.% and in particular 2.0 to 6.0 wt.%, non-ionic surfactant(s).

10. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** further washing-active and cleaning-active substances are added to the second particulate premix following step b) in a further method step c) prior to tableting.

11. A method for cleaning dishes in a dishwasher using an automatic dishwashing detergent according to one of claims 1 to 6.

Revendications

1. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage monophasique ou multiphasique, exempte de phosphate,

caractérisée en ce que la phase ou l'une des phases contient, par rapport à son poids total,

- a) 15 à 89,8 % en poids de carbonate de sodium et/ou d'hydrogénocarbonate de sodium,
- b) 10 à 84,8 % en poids de citrate,
- c) 0,05 à 20 % en poids de polymère de lavage ou de nettoyage actif,

est exempte d'agent de blanchiment et contient, par rapport au poids total de la phase, moins de 1 % en poids d'acide citrique, le polymère de lavage ou de nettoyage actif c) comprenant un polymère du groupe des polymères amphotères.

2. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la phase ou l'une des phases contient 20 à 50 % en poids, de préférence 25 à 45 % en poids et en particulier 30 à 40 % en poids de carbonate de sodium et/ou d'hydrogénocarbonate de sodium.

3. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase ou l'une des phases contient 15 à 55 % en poids, de préférence 20 à 50 % en poids et en particulier 25 à 40 % en poids de citrate.

4. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase ou l'une des phases contient 0,05 à 15 % en poids, de préférence 0,1 à 10 % en poids et en particulier 0,2 à 8 % en poids de polymère de lavage ou de nettoyage actif du groupe des polymères amphotères, la quantité totale de polymère de lavage ou de nettoyage actif se situant également dans la plage spécifiée.

5. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase ou l'une des phases contient 0,5 à 10 % en poids, de préférence 1,0 à 8,0 % en poids et en particulier 2,0 à 6,0 % en poids de tensioactif non ionique.

6. Tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la phase ou l'une des phases contient 1,0 à 22 % en poids, de préférence 2,0 à 20 % en poids et en particulier 5,0 à 18 % en poids d'une préparation enzymatique.

7. Procédé destiné à la production d'une tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage exempte de phosphate, comprenant les étapes :

a) de fourniture d'un premier pré-mélange particulaire contenant

- i) 15 à 90 % en poids de carbonate de sodium et/ou d'hydrogénocarbonate de sodium,
- ii) 10 à 85 % en poids de citrate,
- iii) ne contenant aucun agent de blanchiment et contenant moins de 1 % en poids d'acide citrique ;

b) d'application d'une préparation polymère liquide contenant

- i) 40 à 98 % en poids d'eau,
- ii) 2 à 60 % en poids de polymère de lavage ou de nettoyage actif sur le premier pré-mélange particulaire pour obtenir un second pré-mélange particulaire ;

d) de compression du second pré-mélange particulaire pour former une tablette d'agent de lavage ou d'agent de nettoyage,

caractérisé en ce que la préparation polymère liquide b) contient un polymère amphotère.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral du premier pré-mélange particulaire à la préparation polymère liquide est compris entre 150:1 et 10:1, de préférence entre 120:1 et 14:1 et en particulier entre 100:1 et 17:1.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le pré-mélange particulaire comprimé à l'étape d) contient 0,5 à 10 % en poids, de préférence 1,0 à 8,0 % en poids et en particulier 2,0 à 6,0 % en poids de tensioactif(s) non ionique(s).

EP 2 358 855 B2

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** d'autres substances de lavage et de nettoyage actives sont ajoutées au second pré-mélange particulière après l'étape b) dans une autre étape de procédé c) avant la compression.

5 11. Procédé destiné au nettoyage de vaisselle dans un lave-vaisselle au moyen d'un détergent pour lave-vaisselle automatique selon l'une des revendications 1 à 6.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55