

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 965 565 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.12.1999 Patentblatt 1999/51

(51) Int. Cl.⁶: **C02F 5/08**

(21) Anmeldenummer: **99115247.1**

(22) Anmeldetag: **01.02.1995**

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

(30) Priorität: **10.02.1994 DE 4404279**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
95908245.4 / 0 743 978

(71) Anmelder: **Henkel KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Seiter, Wolfgang, Dr.**
41469 Neuss (DE)
• **Jung, Dieter, Dr.**
40723 Hilden (DE)
• **Koch, Otto, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
• **Stevermann, Birgit, Dr.**
45894 Gelsenkirchen (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 31 - 07 - 1999 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Wasserenthärtungstablette**

(57) Wasserenthärtungstablette, enthaltend Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu

serbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird.

a) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 60 Gew.-% aus amorphen, teilkristallinen und /oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2,3 oder 4 sind,

b) zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% aus wasserhaltigem Zeolith und/oder Phosphat,

c) zu 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% aus Polycarboxylaten,

d) zu 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 12 Gew.-% und insbesondere zu 1 bis 10 Gew.-% aus polymeren Polycarboxylaten sowie

e) zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus Aniontensiden, Niotensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen besteht,

mit der Maßgabe, daß die Tablette Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Was-

EP 0 965 565 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Tabletten, vorzugsweise wasch- oder reinigungsaktive Tabletten, insbesondere Wasserenthärtertabletten oder Compounds in tabletierter Form für Wasserenthärter, welche silikatische Buildersubstanzen enthalten.

[0002] Tabletten besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine einfache Dosierung und geringer Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfall- und Löseeigenschaften bei der Anwendung auf. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Mitverwendung von nichtionischen Tensiden. Diese Probleme können nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/02165** dadurch gelöst werden, daß vor der Verpressung mindestens zwei granulare Komponenten hergestellt werden, wobei die Gesamtmenge der Aniontenside in der einen Komponente und die Hauptmenge der nichtionischen Tenside in der anderen Komponente enthalten sind. Die aniontensidhaltige Komponente enthält dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% Aniontenside einschließlich der Seifen, bis zu 30 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith, anorganische Salze wie amorphe Silikate und Carbonate bis 40 Gew.-%, Polycarboxylate bis zu 5 Gew.-%, Sulfat bis zu 20 Gew.-% sowie Wasser, das nicht an den Zeolith gebunden ist, zu maximal 5 Gew.-%. Die letzten drei Aussagen gelten gleichermaßen auch für die zweite Komponente, die außerdem vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% nichtionische Tenside, bis zu 20 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith sowie bis zu 10 Gew.-% Soda enthalten. Weitere Komponenten, welche beispielsweise Bleichmittel und/oder Enzyme enthalten, sind ebenfalls optional vorhanden.

[0003] Tabletten, welche Buildersubstanzen und schichtförmige Natriumsilikate enthalten, werden in der europäischen Patentanmeldung **EP 508 934** offenbart. Dieses Dokument beschreibt keine Wasserenthärtungstabletten.

[0004] Waschmittel, welche zu Tabletten verpreßt werden können, werden in der europäischen Patentanmeldung **EP 504 091** offenbart. Wasserenthärtungstabletten, deren Gerüststoffsystem zum Großteil silikatisch basiert ist, werden in dieser Schrift weder offenbart noch nahegelegt.

[0005] Kristalline schichtförmige Natriumsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, können Phosphate und Zeolithe substituieren. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline

Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/ 08171** beschrieben ist. β -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung **SKS 7®**, δ -Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung **SKS 6®** im Handel erhältlich (Handelsprodukte der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland). Diese Pulver weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht unter 600 g/l auf und besitzen hohe Feinkornanteile, üblicherweise mehr als 30 Gew.-%, mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm. Da kristalline Schichtsilikate bei der Sprühtrocknung Wasch- oder Reinigungsmittel-haltiger Slurries Verluste in ihrer Wirkung als Gerüststoffe, hervorgerufen durch die partielle Zerstörung ihrer kristallinen Struktur, erleiden, sollten sie vorzugsweise über andere Verfahrensmethoden in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Aufgrund ihres hohen Feinkornanteils und damit ihrer staubigen Struktur sind diese Pulver jedoch auch nicht geeignet, als Zumischkomponente zu anderen granularen Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu dienen. Bei der Granulierung von kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten ist zu beachten, daß aufgrund der starken abrasiven Eigenschaften dieser Silikate Apparatschäden auftreten können. Dies bedeutet einmal, daß die Verfahrenssicherheit gefährdet ist und zusätzliche Kontrollen der Misch- und Granulierwerkzeuge erforderlich sind, aber auch, daß durch den Materialabrieb das silikatische Produkt mit Metallspuren, insbesondere mit Schwermetallspuren belastet sein kann. Aus ökologischen Gründen ist es wünschenswert, die Kontamination des Endprodukts so gering wie möglich zu halten. Außerdem ist dem Fachmann bekannt, daß beispielsweise die Stabilität von Peroxybleichmitteln durch Schwermetalle negativ beeinflusst wird.

[0006] Amorphe Alkalimetallsilikate, insbesondere solche mit einem molaren $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:1,9 bis 1:4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium und/oder Kalium steht, lassen sich zwar in der Regel sprühtrocknen, jedoch weiß der Fachmann, daß es bei der Sprühtrocknung von Aufschlämmungen, welche außer den amorphen Silikaten auch noch Zeolith enthalten, zu negativen Wechselwirkungen kommt, wodurch das Austauschvermögen des Zeoliths herabgesetzt wird und auf dem Waschgut schwierig entfernbare Niederschläge ablagern können. Granulate, welche einen hohen Anteil an amorphen Silikaten aufweisen, bzw. reine sprühgetrocknete oder granuliert amorphe Silikate sind hingegen hygroskopisch, so daß sie bei der Lagerung speziell vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit geschützt werden müssen.

[0007] Es bestand also zum einen die Aufgabe, eine vorteilhafte Angebotsform für Produkte zu entwickeln, welche amorphe und/oder kristalline Silikate enthalten. Dabei sollte sowohl die Verfahrenssicherheit als auch

die Stabilität der gegebenenfalls sonstigen Bestandteile der Angebotsform erhöht werden. Zusätzlich sollten die Buildereigenschaften erhalten bleiben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Buildersubstanzhaltige Angebotsformen anzubieten, die für den Bestimmungszweck ausreichend löslich bzw. dispergierbar sind.

[0008] Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß eine Angebotsform mit einer relativ geringen spezifischen Oberfläche gewählt wurde, die wasserarm hergestellt werden kann.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist dementprechend eine Wasserenthärtungstablette, enthaltend Buildersubstanzen, die zu

- a) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 60 Gew.-% aus amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind,
- b) zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% aus wasserhaltigem Zeolith und/oder Phosphat,
- c) zu 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% aus Polycarboxylaten,
- d) zu 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 12 Gew.-% und insbesondere zu 1 bis 10 Gew.-% aus polymeren Polycarboxylaten sowie
- e) zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus Aniontensiden, Niotensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen besteht,

mit der Maßgabe, daß die Tablette Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird.

[0010] Das maximale theoretische Wasserbindevermögen kann auf die nachfolgend beschriebene Art festgestellt werden. Einige Bestandteile der Tabletten bilden bei einer angenommenen Lagerungstemperatur von 15 bis 45 °C stabile Hydrate aus. Dies gilt z.B. für Zeolith. Bestandteile wie Natriumsulfat und polymere Polycarboxylate hingegen werden als wasserfreie Substanzen gerechnet, obwohl bekannt ist, daß diese in Granulaten in der Regel in hydratisierter Form vorliegen. Auch kristalline schichtförmige Natriumdisilikate werden wasserfrei gerechnet, während amorphe Natriumsilikate beispielsweise einen Wassergehalt bis etwa 22 Gew.-% aufweisen können. Die Summe der Kristallwasseranteile aus den stabilen Hydraten ergibt den maximalen theoretischen Wassergehalt der erfindungsgemäßen Tablette. Dabei kann es sogar bevorzugt sein, daß die Tablette in übertröckneter Form vorliegt, also weniger Wasser enthält, als dem maximalen theoreti-

schen Wasserbindevermögen entspricht bzw. als von den Tabletteninhaltsstoffen stabil aufgenommen werden kann.

[0011] Dabei können die Tabletten so hergestellt werden, daß man die amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrücken im Bereich von 10^5 bis $3 \cdot 10^7$ Pa (1 bis 300 bar), vorteilhafterweise im Bereich von etwa $5 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^7$ Pa (5 bis 200 bar) und insbesondere zwischen 10^6 bis $1,5 \cdot 10^7$ Pa (10 und 150 bar) verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasserfreie Vorkonfektionierung ermöglicht, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrucke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich.

[0012] Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderungen entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmitteltabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeiten bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis

40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dahingehend optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abrasion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5:1 bis 10:1, insbesondere bei 1:1 bis 8:1.

[0013] Der Gehalt der Tabletten an amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten kann in einem weiten Bereich variieren. In den erfindungsgemäßen Wasserenthärtungstabletten liegen die Gehalte an amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten bei 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere bei 30 bis 60 Gew.-%.

[0014] Von den kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten sind insbesondere die wasserarmen bis wasserfreien Disilikate bevorzugt. Zu den bevorzugten amorphen Silikaten zählen in erster Linie die bekannten sprühgetrockneten Wassergläser mit einem Gewichtsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:3,35. Eine bevorzugte Ausführungsform an Silikaten stellen Silikat-Carbonat-Compounds, beispielsweise solche gemäß den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 488 868** und **EP-A-0 561 565** dar. Derartige Compounds sind unter dem Namen Nabion 15[®] (Handelsprodukt der Firma Röhne-Poulenc) im Handel erhältlich. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform an Silikaten stellen jedoch auch solche röntgenamorphe Silikate dar, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung **DE 44 00 024** beschrieben werden. Daher sind solche Tabletten bevorzugt, welche entweder kristalline schichtförmige Natriumsilikate der angegebenen Art oder derartige röntgenamorphe Silikate enthalten, oder Tabletten, welche kristalline schichtförmige Natriumsilikate und röntgenamorphe Silikate im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 enthalten. Insbesondere bevorzugte Tabletten sind dabei frei von üblichen amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs oder enthalten diese amorphen Silikate des Wasserglas-Typs nur in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und/oder röntgenamorphen Silikaten, wobei der Gehalt an amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs vorteilhafterweise 20 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Silikate in der Tablette, nicht übersteigt.

[0015] Die Tabletten können übliche Tablettierhilfsmittel und Sprengmittel aufweisen, sofern diese in die Gruppe der (polymeren) Polycarboxylate [Inhaltsstoffe c) bzw. d)] oder alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salze [Inhaltsstoff e)] fallen.

[0016] Als Sprengmittel werden Hilfsstoffe angesehen, welche den Lösungs- oder Zerfallsprozeß in der wäßrigen Anwendungsphase positiv beeinflussen. Diese Sprengmittel können anorganischer und/oder organischer Natur sein. Typische Sprengmittel auf anor-

ganischer Basis sind beispielsweise quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite. Organische Sprengmittel können Naturstoffe oder deren Derivate auf Basis der Stärke oder der Cellulose sein. Hier können insbesondere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln wie die Salze von polymeren Polyacrylaten oder Polymethacrylaten, beispielsweise solche mit einer niedrigen relativen Molekülmasse zwischen 1000 und 5000 genannt werden.

[0017] Weitere Beispiele sind Acetate oder Percarbonate. Letztere werden vorzugsweise in bleichmittelhaltigen Tabletten oder direkt in den Bleichtabletten eingesetzt. Es ist üblich, derartige Sprengmittel in Mengen von bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf die Tablette, einzusetzen. Aufgrund des Einsatzes von wasserlöslichen Silikaten genügt es bei den erfindungsgemäßen Tabletten in den meisten Fällen, die Sprengmittel in Mengen von weit unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-% und insbesondere noch darunter einzusetzen. Beim Einsatz von Poly(meth)acrylaten führen in der Regel schon Mengen um 1 Gew.-% zu sehr guten Ergebnissen.

[0018] Im Gegensatz zu den Sprengmitteln sorgen Tablettierhilfsmittel für einen besseren Zusammenhalt der einzelnen pulverförmigen oder granularen Bestandteile und tragen somit zur Stabilität der Tablette bei. Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Sprengmitteln, die gleichzeitig auch als Tablettierhilfsmittel oder Bindemittel dienen. Zu diesen zählen beispielsweise bei der Verarbeitungstemperatur flüssige bis pastöse nichtionische Tenside.

[0019] Die Spreng- und Tablettierhilfsmittel werden vorzugsweise in trockener Form oder in einer in Niotensid gelösten bzw. suspendierten Form eingesetzt. Eine wäßrige Einsatzform ist weniger bevorzugt, da Wasser während des Verfahrensprozesses nur in den Mengen zugegeben werden darf; daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Tabletteninhaltsstoffe nicht überschritten wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird deshalb kein Inhaltsstoff in Form einer wäßrigen Lösung oder Suspension eingesetzt und die Verpressung also ohne Zugabe von Wasser durchgeführt.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Tabletten dabei insbesondere weitere übliche Buildersubstanzen. Zu diesen zählen anorganische Buildersubstanzen wie Zeolith und/oder Phosphate oder auch organische Buildersubstanzen wie Polycarboxylate und/oder polymere Polycarboxylate.

[0021] In den erfindungsgemäßen Wasserenthärtungstabletten sind 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% an wasserhaltigem Zeolith und/oder Phosphat vorhanden. Dabei sind Tabletten bevorzugt, bei denen der Gehalt an Phosphaten vorzugsweise auf maximal 50 Gew.-% und insbesondere auf maximal 30 Gew.-% beschränkt ist.

[0022] Der eingesetzte, feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltene Zeolith ist dabei vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittequalität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus A, X oder P. Der Zeolith kann entweder als sprühgetrocknetes Pulver oder als granulares Compound, das beispielsweise bis zu etwa 50 Gew.-% andere Bestandteile wie nichtionische Tenside, Celluloseether und/oder polymere Polycarboxylate enthält, zum Einsatz kommen. Geeignete pulverförmige Zeolithe weisen eine mittlere Teilehengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter-Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Wasserenthärtungstabletten enthalten vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% und vorteilhafterweise 2 bis 20 Gew.-% an Polycarboxylaten sowie zusätzlich vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 12 Gew.-% und vorteilhafterweise 1 bis 10 Gew.-% polymere Polycarboxylate. Zu den Polycarbonsäuren bzw. den Polycarboxylaten gehören insbesondere die in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch terpolymere Polycarboxylate, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (P 42 21 381.9) enthalten.

[0024] Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden vorzugsweise entweder als Pulver oder als granulares Compound eingesetzt. Als granulare Compounds eignen sich beispielsweise solche, die aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-92/13937 bekannt sind.

[0025] Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Her-

stellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung DE 43 30 393 beschrieben wird.

[0026] Die erfindungsgemäßen Wasserenthärtungstabletten bestehen zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise aber zu 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus den nachstehend genannten Aniontensiden, Niotensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen.

[0027] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0028] Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0029] Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0030] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/09009 angegeben ist.

[0031] Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettenigen und langkettenigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

[0032] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0033] Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Ins-

besondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die fit sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0034] Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierten Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

[0035] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0036] Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0037] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen sta-

tistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO, beispielsweise solche bis zu etwa 80 EO, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0038] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0039] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0040] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

[0041] Die Tabletten enthalten die nichtionischen Tenside in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen bis zu 20 Gew.-%.

[0042] Mit hartem Kunststoff beschichtete Werkzeuge lieferten, ebenso wie unbeschichtete, Tabletten mit glatten Oberflächen, so daß in dem meisten Fällen auf eine Beschichtung der Stempel mit weichem Kunststoff verzichtet werden konnte. Allerdings ist es bevorzugt, daß die Preßwerkzeuge in hochfestem Werkstoff gefertigt sind.

[0043] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze, die vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% in den Tabletten enthalten

sind. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen aus diesen; vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt.

[0044] Weiterhin können die Tabletten bis zu 20 Gew.-% an in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzen, vorzugsweise Sulfate und Chloride, insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Calciumsalze enthalten. Ihr Gehalt in den Tabletten beträgt vorzugsweise bis zu etwa 20 Gew.-%.

[0045] Als weitere wichtige Inhaltsstoffe von Tabletten können insbesondere Peroxy-Bleichmittel als alkalisch oder neutral reagierende anorganische Salze genannt werden.

[0046] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren. Besonders bevorzugt sind Peroxy-Bleichmittel, welche pro Mol der Komponente 10 bis 20 % Aktivsauerstoff liefern.

[0047] Die erfindungsgemäßen Wasserenthärtungstabletten können aus mehreren Teilkomponenten bestehen, wie diese in der Patentanmeldung **WO-A-90/02165** beschrieben werden. So ist es also bevorzugt, daß die Tabletten dadurch hergestellt werden, daß man mindestens 2 zuvor hergestellte pulverförmige granuläre Komponenten vermischt und dieses Gemisch dann verpreßt, wobei in der einen Komponente die Gesamtmenge der anionischen Tenside und in der anderen Komponente 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthalten ist, sofern diese Stoffe eingesetzt werden. Auch weitere Teilkomponenten können zur Herstellung der Tabletten herangezogen werden, diese können insbesondere Bleichmittel enthalten.

[0048] Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Tabletten erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens 2 Schichten aufweisen. Dabei ist auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Tabletten resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Tabletten enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schnell-löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren

Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, die beiden äußeren Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Derartige mehrschichtige Tabletten weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschlote gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, die Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Beispiele

[0049] Die Tabletten der nachfolgenden Beispiele wurden derart hergestellt, daß zunächst die entsprechenden Bestandteile gemischt und anschließend in einer hydraulisch arbeitenden Presse (Firma Kürschner, Bundesrepublik Deutschland) bei Preßdrücken im Bereich von etwa 10 bis 150 bar hergestellt wurden.

[0050] Es wurde eine Tablette aus einer Mischung hergestellt, welche 5,7 Gew.-% Natriumcarbonat, 67 Gew.-% SKS-6®, 1 Gew.-% Methylhydroxypropylcellulose, 16 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 8 Gew.-% eines terpolymeres Salz aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol, hergestellt gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 und anschließender Sprühtrocknung einer 38 Gew.-% wäßrigen Lösung, 0,72 Gew.-% Wasser, das aus den eingesetzten Rohstoffen und nicht zusätzlich hinzugegeben wurde, sowie 0,5 Gew.-% Natriumsulfat und Rest weitere Salze aus den Rohstoffen enthielt. Die Tablette besaß einen Durchmesser von 23 mm, eine Höhe von 10 mm und ein Gewicht von 20 g.

Patentansprüche

1. Wasserenthärtungstablette, enthaltend Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu
 - a) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 30 bis 60 Gew.-% aus amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind,
 - b) zu 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% aus wasserhaltigem Zeolith und/oder Phosphat,
 - c) zu 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2 bis 20 Gew.-% aus Polycarboxylaten,
 - d) zu 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 12 Gew.-% und insbesondere zu 1 bis 10 Gew.-% aus polymeren Polycarboxylaten sowie
 - e) zu 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20

Gew.-% und insbesondere zu 2 bis 15 Gew.-% aus Aniontensiden, Niotensiden, alkalisch oder neutral reagierenden anorganischen Salzen oder Mischungen aus diesen besteht,

mit der Maßgabe, daß die Tablette Wasser nur in den Mengen enthält, daß das maximale theoretische Wasserbindevermögen der Inhaltsstoffe nicht überschritten wird.

2. Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie entweder kristalline schichtförmige Natriumsilikate oder röntgenamorphe Silikate oder daß sie kristalline schichtförmige Natriumsilikate und röntgenamorphe Silikate im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10 enthalten.
3. Tablette nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei ist von üblichen amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs.
4. Tablette nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie amorphe Silikate des Wasserglas-Typs in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und/oder röntgenamorphen Silikaten enthält, wobei der Gehalt an amorphen Silikaten des Wasserglas-Typs vorzugsweise 20 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Silikate in der Tablette, nicht übersteigt.
5. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in übertrockneter Form vorliegt.
6. Tablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Phosphaten vorzugsweise auf maximal 50 Gew.-% und insbesondere auf maximal 30 Gew.-% beschränkt ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Wasserenthärtertabletten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung ohne Zugabe von Wasser erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß walzenkompaktierte kristalline schichtförmige Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise mit nichtionischen

Tensiden imprägniert sind, als granulares Compound eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Verpressung mindestens 2 pulverförmige bis granulare Compounds hergestellt werden, von denen die erste die Gesamtmenge der anionischen Tenside und die zweite 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthält.

5
10
15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 5247

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 5 071 587 A (PERMAN CRAIG A) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) * Ansprüche *	1, 3, 6	C02F5/08
P, A	EP 0 628 627 A (BENCKISER GMBH JOH A) 14. Dezember 1994 (1994-12-14) * Ansprüche; Beispiel 8 *	1-3, 6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. September 1999	
		Prüfer Grittern, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

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

EP 99 11 5247

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

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

02-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5071587 A	10-12-1991	DE 69111446 D	24-08-1995
		DE 69111446 T	04-04-1996
		EP 0532639 A	24-03-1993
		WO 9118838 A	12-12-1991
		US 5320773 A	14-06-1994
EP 0628627 A	14-12-1994	DE 4318902 A	08-12-1994
		AT 150081 T	15-03-1997
		DE 59402005 D	17-04-1997
		DK 628627 T	25-08-1997
		ES 2098820 T	01-05-1997
		GR 3023207 T	30-07-1997
		SI 628627 T	31-10-1997

EPO FORM P0461

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