



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 33 335 T2** 2006.09.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 184 450 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 33 335.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 127 422.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 17/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

66903 P **26.11.1997** **US**

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Speed, Lynda Anne, Gosforth, Newcastle upon
Tyne NE3 4HS, GB; Painter, Jeffrey Donald,
Loveland, Ohio 45140, US**

(54) Bezeichnung: **Waschmitteltablette**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen nicht-komprimierten Teil aufweist, wobei sich der komprimierte Teil schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil und der nichtkomprimierte Teil einen Endbehandlungszusatz umfasst.

HINTERGRUND

[0002] Detergenzusammensetzungen in Tablettenform sind im Fachgebiet bekannt. Es ist offensichtlich, dass Detergenzusammensetzungen in Tablettenform im Vergleich zu Detergenzusammensetzungen in Teilchenform mehrere Vorteile aufweisen, wie leichte Handhabung, Transportierbarkeit und Lagerung.

[0003] Detergenstabletten werden am häufigsten durch Vormischen von Bestandteilen einer Detergenzusammensetzung und Formen der vorgemischten Detergenbestandteile zu einer Tablette unter Verwendung einer Tablettenpresse hergestellt. Tabletten werden in der Regel durch Komprimierung der Detergenbestandteile zu einer Tablette geformt. Der Anmelder hat jedoch gefunden, dass einige Bestandteile einer Detergenzusammensetzung durch den Komprimierungsdruck, der angewendet wird, um die Tabletten zu bilden, negativ beeinflusst werden. Diese Bestandteile konnten bisher nicht in eine Tablettenzusammensetzung eingeschlossen werden, ohne dass ihre Eigenschaften verschlechtert wurden. In einigen Fällen können diese Bestandteile aufgrund der Komprimierung sogar instabil oder inaktiv geworden sein.

[0004] Ferner werden die Bestandteile der Detergenzusammensetzung, wenn sie komprimiert werden, in große Nähe zueinander gebracht. Ein Ergebnis der großen Nähe der Bestandteile kann sein, dass bestimmte der Bestandteile miteinander reagieren, wodurch sie instabil, inaktiv oder wirkungslos werden. Eine Lösung dieses Problems, wie im Stand der Technik zu sehen, war die Trennung von Detergenzusammensetzungen, die möglicherweise miteinander reagieren, insbesondere wenn die Bestandteile in Tablettenform gepresst werden. Die Trennung der Bestandteile wurde beispielsweise durch Herstellen von Mehrschichttabletten erreicht, worin sich die Bestandteile, die möglicherweise miteinander reagieren, in verschiedenen Schichten der Tablette befinden. Mehrschichttabletten werden herkömmlicherweise anhand von mehreren Kompressionsschritten hergestellt. Tabletten, die mehr als einem Kompressionsschritt unterzogen werden, werden einem kumulativen und potentiell größeren Gesamt-Kompressionsdruck unterzogen. Eine Erhöhung des Kompressionsdrucks senkt bekanntermaßen die Auflösungs geschwindigkeit der Tablette mit dem Effekt, dass sich die mehreren Schichten beim Gebrauch nicht zufriedenstellend auflösen.

[0005] Es wurden andere Verfahren beschrieben, mit denen die Trennung von Detergenbestandteilen erreicht wird. Beispielsweise beschreibt EP-A 0,224,135 ein Geschirrspülmittel in einer Form, die eine in warmem Wasser lösliche Schmelze umfasst, in die eine in kaltem Wasser lösliche Tablette eingepresst ist. Die Schrift lehrt eine Detergenzusammensetzung, die aus zwei Teilen besteht, wobei sich der erste Teil in der Vorspülflotte auflöst und sich der zweite Teil in der Hauptwaschflotte des Geschirrspülers auflöst.

[0006] EP-B-0,055,100 beschreibt einen Toilettenblock, der durch Kombinieren eines sich langsam auflösenden Formkörpers mit einer Tablette gebildet wird. Der Toilettenblock ist so ausgelegt, dass er in den Spülkasten einer Toilette gegeben wird und sich über einen Zeitraum von Tagen, vorzugsweise Wochen, auflöst. Als Mittel zum Steuern der Auflösung des Toilettenblocks lehrt das Dokument das Beimischen eines oder mehrerer Löslichkeitssteuermittel. Beispiele für solche Löslichkeitssteuermittel sind Paradichlorbenzol, Wachse, langkettige Fettsäuren und Alkohole und Ester davon und Fettalkylamide.

[0007] EP-A-224,135 beschreibt ein Geschirrspülmittel in einer Form, die eine in warmem Wasser lösliche Schmelze umfasst, in die eine in kaltem Wasser lösliche Tablette eingepresst ist. Die Schrift lehrt eine Detergenzusammensetzung, die aus zwei Teilen besteht, wobei sich der erste Teil in der Vorspülflotte auflöst und sich der zweite Teil in der Hauptwaschflotte des Geschirrspülers auflöst.

[0008] Der Anmelder hat gefunden, dass durch Bereitstellen einer Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen unkomprimierten Teil aufweist, Detergenbestandteile, die bisher als nicht akzeptabel für Detergenstabletten angesehen wurden, in eine Detergenstablette aufgenommen werden können. Darüber hinaus können möglicherweise reaktive Bestandteile der Detergenzusammensetzung effektiv getrennt werden.

[0009] Ein weiterer Vorteil der Verwendung einer wie hierin beschriebenen Detergenstablette sind die Leis-

tungsverbesserungen, die dadurch erreicht werden können, dass es möglich ist, eine Detergenstablette herzustellen, wo sich der komprimierte Teil schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Erfindungsgemäß wird eine Detergenstablette bereitgestellt, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil aufweist, worin:

- a) der komprimierte Teil eine vorbereitete Vertiefung oder Mulde aufweist und sich, bezogen auf das Gewicht und gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
- b) der nichtkomprimierte Teil zumindest teilweise in der Mulde gehalten wird.

[0011] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Detergenstablette bereitgestellt, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil, der einen Endbehandlungszusatz aufweist, umfasst, wobei sich der komprimierte Teil, bezogen auf das Gewicht und gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil und worin die Dichte des nichtkomprimierten Teils um mindestens $0,2 \text{ g/cm}^3$ unter der Dichte des komprimierten Teils liegt.

[0012] In noch einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Detergenstablette bereitgestellt, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, worin:

- a) sich der komprimierte Teil, bezogen auf das Gewicht und gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
- b) der nichtkomprimierte Teil einen Endbehandlungszusatz umfasst und frei von Metasilicaten ist.

[0013] In noch einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Detergenstablette bereitgestellt, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, worin:

- a) sich der komprimierte Teil, bezogen auf das Gewicht und gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
- b) der nichtkomprimierte Teil einen Endbehandlungszusatz umfasst, bei dem es sich um einen Wäscheweichmacher oder ein Spülhilfsmittel handelt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Der komprimierte Teil der vorliegenden Erfindung löst sich, bezogen auf das Gewicht und gemessen anhand des Sotax-Auflösungstestverfahrens, das nachstehend dargestellt ist, schneller auf als der nichtkomprimierte Teil. Dieser Unterschied in der Auflösungsgeschwindigkeit bedeutet, dass Bestandteile der komprimierten und nichtkomprimierten Teile an verschiedenen Punkten des Wasch- oder Spülzyklus der Waschmaschine an das Waschwasser abgegeben werden können.

[0015] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung weist der komprimierte Teil eine schnellere Auflösungsgeschwindigkeit auf als der nichtkomprimierte Teil, was bedeutet, dass die Bestandteile des komprimierten Teils vor den Bestandteilen des nichtkomprimierten Teils an das Waschwasser abgegeben werden. In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung löst sich der nichtkomprimierte Teil bei einer Temperatur von unter 30°C auf. Der komprimierte Teil der Detergenstablette beginnt sich unmittelbar bei Kontakt mit Wasser aufzulösen. Vorzugsweise lösen sich mindestens 60 %, stärker bevorzugt mindestens 80 %, am stärksten bevorzugt mindestens 95 % des komprimierten Teils innerhalb von 12 Minuten in entionisiertem Wasser bei 50°C auf.

[0016] Der nichtkomprimierte Teil umfasst mindestens einen Endbehandlungszusatz, wie nachstehend beschrieben. Endbehandlungszusätze sind Bestandteile, die entweder einen Reinigungsvorteil bereitstellen, z. B. ein Enzym, die Wiederanlagerung von Schmutz erschweren, z. B. eine organische polymere Verbindung, oder Wasser besser ablaufen lassen, z. B. ein nichtionisches Tensid. Der nichtkomprimierte Teil beginnt sich bei Kontakt mit Wasser ebenfalls aufzulösen, jedoch ist die langsamere Auflösungsgeschwindigkeit des nichtkomprimierten Teils so, dass sich weniger als 40 %, vorzugsweise weniger als 20 %, am stärksten bevorzugt weniger als 10 % oder sogar 5 % des nichtkomprimierten Teils innerhalb von 12 Minuten in entionisiertem Wasser bei 50°C auflösen.

[0017] In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung löst sich der nichtkomprimierte Teil im Spülzyklus der Waschmaschine. In dieser Ausführungsform kann es sich bei dem Endbehandlungszusatz entweder um einen Stoffweichmacher oder um ein Spülhilfsmittel handeln. Der Stoffweichmacher wird in den Spülzyklus der Wäschewaschmaschine abgegeben, nachdem die Kleidung gewaschen wurde, und macht den

Stoff weich. Das Spülhilfsmittel wird in den Spülzyklus des Geschirrspülers abgegeben und lässt Wasser besser vom Geschirr ablaufen und sorgt für eine Verringerung der Flecken- und Filmbildung. In dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in Betracht gezogen, dass sich der nichtkomprimierte Teil in den ersten 12 Minuten des Waschzyklus nicht aufzulösen beginnt oder dass er sich im Spülzyklus aufzulösen beginnt.

[0018] Die verzögerte Auflösung des nichtkomprimierten Teils wird nachstehend ausführlicher beschrieben.

Komprimierter Teil

[0019] Der komprimierte Teil der Detergenstablette umfasst mindestens einen Detergensbestandteil, umfasst vorzugsweise aber eine Mischung aus mehr als einem Detergensbestandteil, die dann komprimiert werden, um eine Tablette zu bilden. Jeder Detergensbestandteil, der herkömmlich in Detergenstabletten bekannt ist, ist für die Aufnahme in den komprimierten Teil der Detergenstabletten der Erfindung geeignet. Geeignete aktive Detergensbestandteile sind nachstehend beschrieben. Bevorzugte aktive Detergensbestandteile schließen Buildersubstanz, Tensid, Bleichmittel, Bleichaktivator, Bleichkatalysator, Enzym und eine Alkalinitätsquelle ein.

[0020] Die Detergenzusammensetzung(en), die in der komprimierten Schicht vorliegen, können wahlweise in Kombination mit einem Träger und/oder einem Bindemittel, z. B. Wasser, Polymer (z. B. PEG), flüssigem Silicat, hergestellt werden. Die Detergenzusammensetzungen werden vorzugsweise in Teilchenform (d. h. Pulver- oder Granulatform) hergestellt und können anhand von beliebigen bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise herkömmlichem Sprühtrocknen, Granulation oder Agglomeration.

[0021] Die teilchenförmige(n) Detergensbestandteil(e) werden unter Verwendung beliebiger Vorrichtungen zum Bilden komprimierter Tabletten, Blöcke, Ziegel oder Pressstücke komprimiert, die nachstehend ausführlicher beschrieben sind.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die komprimierten Teile zusätzlich ein Sprengmittel. Das Sprengmittel kann ein zersetzendes Mittel oder ein Sprudelmittel sein. Geeignete Sprengmittel schließen Mittel ein, die bei Kontakt mit Wasser quellen oder die das Einströmen und/oder das Abströmen von Wasser durch Bilden von Kanälen in den komprimierten und/oder nichtkomprimierten Teilen erleichtern. Jedes bekannte Zersetzungs- oder Sprudelmittel, das zur Verwendung in Wäschewasch- oder Geschirrspülanwendungen geeignet ist, kommt zum diesbezüglichen Gebrauch in Betracht. Geeignete Zersetzungs- oder Sprudelmittel umfassen Stärke, Stärkederivate, Alginate, Carboxymethylcellulose (CMC), Polymere auf CMC-Basis, Natriumacetat, Aluminiumoxid. Geeignete Sprudelmittel sind diejenigen, die bei Kontakt mit Wasser Gas produzieren. Geeignete Sprudelmittel können Sauerstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlenstoffdioxid entwickelnde Spezies sein. Beispiele für bevorzugte Sprudelmittel können ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Perborat, Percarbonat, Carbonat, Hydrogencarbonat und Carbonsäuren, wie Zitronensäure oder Maleinsäure.

[0023] Die Dichte des komprimierten Teils liegt in der Regel im Bereich von $1,3 \text{ g/cm}^3$ bis $1,9 \text{ g/cm}^3$, stärker bevorzugt von $1,4 \text{ g/cm}^3$ bis $1,8 \text{ g/cm}^3$, am stärksten bevorzugt von $1,4 \text{ g/cm}^3$ bis $1,7 \text{ g/cm}^3$.

[0024] Die Dichte wird durch Teilen des Gewichts (der Masse) des komprimierten Teils durch das Volumen des komprimierten Teils berechnet. Das Volumen wird durch Multiplizieren der Länge mal der Tiefe mal der Breite des komprimierten Teils berechnet.

Nichtkomprimierter Teil

[0025] Der nichtkomprimierte Teil umfasst einen Endbehandlungszusatz, kann aber auch einen oder mehrere Detergensbestandteile umfassen. Detergensbestandteile, die für die Aufnahme in den nichtkomprimierten Teil geeignet sind, schließen Bestandteile ein, die mit einem oder mehreren Detergensbestandteilen, die im komprimierten Teil vorhanden sind, wechselwirken. Wenn weitere Detergensbestandteile im nichtkomprimierten Teil vorhanden sind, schließen bevorzugte Bestandteile diejenigen ein, die durch den Kompressionsdruck negativ beeinflusst werden, beispielsweise durch eine Tablettenkomprimierungspresse. Beispiele für solche Detergensbestandteile schließen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Enzym, Korrosionsschutzmittel und Duftstoff ein. Diese Bestandteile sind nachstehend ausführlicher beschrieben.

[0026] Der Endbehandlungszusatz und die optionale(n) Detergensbestandteil(e) können in jeder Form vorliegen, beispielsweise in Teilchen- (d. h. Pulver- oder Granalien-), Gel- oder flüssiger Form. Der nichtkomprimier-

te Teil kann wahlweise auch einen Trägerbestandteil umfassen. Die Detergensbestandteil kann vor der Kombination mit einem Trägerbestandteil in Form eines Feststoffs, eines Gels oder einer Flüssigkeit vorliegen.

[0027] Der nichtkomprimierte Teil der Detergenstablette kann in fester, in Gel- oder in flüssiger Form vorliegen.

[0028] Die Detergenstablette der vorliegenden Erfindung erfordert, dass der nichtkomprimierte Teil so zum komprimierten Teil gebracht wird, dass der komprimierte Teil und der nichtkomprimierte Teil einander berühren. Der nichtkomprimierte Teil kann in fester oder in fließfähiger Form zu dem komprimierten Teil gebracht werden. Wenn der nichtkomprimierte Teil in fester Form vorliegt, wird er vorab hergestellt, wahlweise geformt und dann zu dem komprimierten Teil gebracht. Der nichtkomprimierte Teil wird dann in einem vorgeformten komprimierten Bereich festgelegt, beispielsweise durch Haftung oder durch Einführen des nichtkomprimierten Teils an eine zusammenwirkende Oberfläche des komprimierten Teils. Vorzugsweise umfasst der komprimierte Teil eine vorab hergestellte Vertiefung oder Mulde, in die der nichtkomprimierte Teil gebracht wird.

[0029] Der nichtkomprimierte Teil wird vorzugsweise in fließfähiger Form zu dem komprimierten Teil gebracht. Der nichtkomprimierte Teil wird dann am komprimierten Teil festgelegt, beispielsweise durch Haftung, durch Ausbilden eines Überzugs über der nichtkomprimierten Schicht, um diese am komprimierten Bereich zu befestigen, oder durch Härtung, beispielsweise (i) durch Kühlen unter den Schmelzpunkt, wo die fließfähige Zusammensetzung zur verfestigten Schmelze wird; (ii) durch Verdampfen eines Lösungsmittels; (iii) durch Kristallisation; (iv) durch Polymerisation eines polymeren Bestandteils des fließfähigen, nichtkomprimierten Teils; (v) durch pseudoplastische Eigenschaften, wo der fließfähige, nichtkomprimierte Teil ein Polymer umfasst und Scherkräfte an den nichtkomprimierten Teil angelegt werden; (vi) durch Kombinieren eines Bindemittels mit dem fließfähigen, nichtkomprimierten Teil. In einer alternativen Ausführungsform kann es sich bei dem fließfähigen, nichtkomprimierten Teil um ein Extrudat handeln, das am komprimierten Teil befestigt wird, beispielsweise anhand eines beliebigen oben beschriebenen Mechanismus oder durch Expansion des Extrudats auf die Parameter einer Mulde, die vom komprimierten Teil bereitgestellt wird.

[0030] Im ersten Aspekt der Erfindung umfasst der komprimierte Teil eine vorab hergestellte Vertiefung oder Mulde (im Folgenden als „Mulde“ bezeichnet), in die der nichtkomprimierte Teil gebracht wird. In einer alternativen Ausführungsform umfasst die Oberfläche des komprimierten Abschnitts mehr als eine Mulde, in die der nichtkomprimierte Abschnitt gebracht werden kann. Die Mulde(n) nehmen vorzugsweise zumindest teilweise einen oder mehrere nichtkomprimierte Teile auf. Der nichtkomprimierte Teil bzw. die nichtkomprimierten Teile werden dann in die Mulde gebracht und am komprimierten Teil festgelegt, wie oben beschrieben.

[0031] Der nichtkomprimierte Teil kann Teilchen umfassen. Die Teilchen können anhand jedes bekannten Verfahrens hergestellt werden, beispielsweise durch herkömmliche Sprühtrocknung, Granulation, Einkapselung oder Agglomeration. Teilchen können durch Einbeziehen eines Bindemittels oder durch Ausbilden einer Überzugsschicht über dem nichtkomprimierten Teil am komprimierten Teil festgelegt werden.

[0032] Wenn der nichtkomprimierte Teil eine verfestigte Schmelze umfasst, wird die Schmelze durch Erwärmen einer Zusammensetzung, die den Endbehandlungszusatz und einen oder mehrere optionale Detergens- und/oder Trägerbestandteile umfasst, über deren Schmelzpunkt hergestellt, um eine fließfähige Schmelze zu bilden. Die fließfähige Schmelze wird dann in eine Mulde gegossen und abkühlen gelassen. Während die Schmelze abkühlt, wird sie fest, wobei sie bei Umgebungstemperatur die Form der Mulde annimmt. Wenn die Zusammensetzung einen oder mehrere Trägerbestandteile umfasst, können die Trägerbestandteile über ihren Schmelzpunkt erwärmt werden, und dann kann der aktive Detergensbestandteil zugesetzt werden. Trägerbestandteile, die für die Herstellung einer verfestigten Schmelze geeignet sind, sind in der Regel nichtaktive Bestandteile, die über den Schmelzpunkt erwärmt werden können, um eine Flüssigkeit zu bilden, und abgekühlt werden können, um eine intermolekulare Matrix zu bilden, die den Endbehandlungszusatz und optionale Detergensbestandteile effektiv festhalten kann. Ein bevorzugter Trägerbestandteil ist ein organisches Polymer, das bei Umgebungstemperatur fest wird. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Trägerbestandteil um Polyethylenglycol (PEG). Der komprimierte Teil der Reinigungstablette stellt vorzugsweise eine Mulde bereit, um die Schmelze aufzunehmen.

[0033] Der fließfähige, nichtkomprimierte Teil kann in einer Form vorliegen, die einen gelösten oder suspendierten Endbehandlungszusatz und wahlweise einen Detergensbestandteil enthält. Der fließfähige, nichtkomprimierte Teil kann im Lauf der Zeit härten, um anhand eines der oben beschriebenen Verfahren einen Feststoff, einen Halbfeststoff oder eine hochviskose Flüssigkeit zu bilden. Insbesondere kann der fließfähige, nichtkomprimierte Teil durch Verdampfen eines Lösungsmittels härten. Lösungsmittel, die zum diesbezüglichen Ge-

brauch geeignet sind, können beliebige bekannte Lösungsmittel einschließen, in denen ein Binde- oder Gelierungsmittel löslich ist. Bevorzugte Lösungsmittel können polar, nichtpolar, nichtwässrig oder wasserfrei sein und können beispielsweise Wasser, Glycerin, Alkohol (beispielsweise Ethanol, Aceton) und Alkoholderivate einschließen. In einer alternativen Ausführungsform kann mehr als ein Lösungsmittel verwendet werden.

[0034] Der fließfähige, nichtkomprimierte Teil kann ein oder mehrere Binde- oder Gelierungsmittel umfassen. Jedes Binde- oder Gelierungsmittel, das so wirkt, dass die Zusammensetzung im Lauf der Zeit fest, halbfest oder hoch viskos wird, wird hierin in Betracht gezogen. Ohne sich an eine Theorie binden zu wollen, wird angenommen, dass Mechanismen, durch welche das Binde- oder Gelierungsmittel bewirkt, dass eine nichtfeste Zusammensetzung fest, halbfest oder hoch viskos wird, folgende einschließen: chemische Reaktion (wie chemische Vernetzung) oder Wechselwirkung zwischen zwei oder mehr Bestandteilen in den fließfähigen Zusammensetzungen; chemische oder physikalische Wechselwirkung des Bindemittels mit einem Bestandteil der Zusammensetzung.

[0035] In einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst der nichtkomprimierte Teil ein Gel. In diesem Aspekt wird das Gel zu dem komprimierten Teil der Detergenstablette gebracht, wird aber vorzugsweise in eine Mulde eingebracht, die von dem komprimierten Teil bereitgestellt wird.

[0036] Das Gel umfasst ein Verdickungssystem zusätzlich zu dem Endbehandlungszusatz und anderen optionalen Detergenzusammensetzungen. Außerdem kann das Gel auch feste Inhaltsstoffe umfassen, um die Steuerung der Viskosität des Gels im Zusammenhang mit dem Verdickungssystem zu unterstützen. Feste Inhaltsstoffe können auch dazu dienen, das Gel wahlweise zu zerreißen, wodurch die Auflösung des Gels unterstützt wird. Wenn er aufgenommen wird, umfasst der Gelanteil in der Regel mindestens 15 % feste Inhaltsstoffe, stärker bevorzugt mindestens 30 % feste Inhaltsstoffe und am stärksten bevorzugt mindestens 40 % feste Inhaltsstoffe. Aufgrund der Notwendigkeit der Fähigkeit, das Gel zu pumpen oder anderweitig zu verarbeiten, schließt das Gel in der Regel zu nicht mehr als 90 % feste Inhaltsstoffe ein.

[0037] Wie bereits angegeben, umfasst das Gel ein Verdickungssystem, um dem Gel die benötigte Viskosität oder Dicke zu verleihen. Das Verdickungssystem umfasst in der Regel ein nichtwässriges flüssiges Verdickungsmittel und einen organischen oder polymeren gelbildenden Zusatz:

a) Flüssiges Verdünnungsmittel: Der Ausdruck „Lösungsmittel“ oder „Verdünnungsmittel“ wird hierin verwendet, um den flüssigen Teil des Verdickungssystems zu bezeichnen. Obwohl einige der Bestandteile des nichtkomprimierten Teils sich tatsächlich in der „Lösungsmittel“ enthaltenden Phase auflösen können, können andere Bestandteile als teilchenförmiges Material vorhanden sein, das in der „Lösungsmittel“ enthaltenden Phase dispergiert ist. Somit bedeutet der Ausdruck „Lösungsmittel“ nicht, dass die Bestandteile des nichtkomprimierten Teils in der Lage sein müssen, sich in dem Lösungsmittel tatsächlich aufzulösen. Geeignete Arten von Lösungsmitteln, die in den nichtwässrigen Verdickungssystemen hierin geeignet sind, schließen Alkylenglycolmononiederalkylether, Propylenglycole, ethoxyliertes oder propoxyliertes Ethylen oder Propylen, Glycerolester, Glyceroltriacetat, niedermolekulare Polyethylenglycole, niedermolekulare Methylester und Amide ein.

Ein bevorzugter Typ nichtwässrigen Lösungsmittels zum diesbezüglichen Gebrauch umfasst die Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C₂-C₃-alkylenglycolmono-C₂-C₆-alkylether. Die spezifischen Beispiele solcher Verbindungen schließen Diethylenglycolmonobutylether, Tetraethylenglycolmonobutylether, Dipropylenglycolmonoethylether und Dipropylenglycolmonobutylether ein.

Diethylenglycolmonobutylether und Dipropylenglycolmonobutylether sind besonders bevorzugt. Verbindungen dieses Typs werden handelsüblich unter den Handelsbezeichnungen Dowanol, Carbitol und Cellosolve vertrieben.

Ein weiterer bevorzugter Typ hierin nützlichen nichtwässrigen Lösungsmittels umfasst die niedermolekularen Polyethylenglycole (PEGs). Solche Materialien sind diejenigen mit Molekulargewichten von mindestens 150. PEGs mit einem Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 600 sind am meisten bevorzugt.

Eine noch weitere bevorzugte Art von nichtwässrigem Lösungsmittel umfasst niedermolekulare Methylester. Solche Materialien sind diejenigen der allgemeinen Formel: R¹-C(O)-OCH₃, worin R¹ im Bereich von 1 bis 18 liegt. Beispiele für geeignete niedermolekulare Methylester schließen Methylacetat, Methylpropionat, Methyloctanoat und Methylododecanoat ein.

Das bzw. die verwendeten nichtwässrigen organischen Lösungsmittel sollten natürlich mit dem Endbehandlungszusatz und anderen optionalen Detergenbestandteilen, z. B. Enzymen, verträglich und nicht reaktiv sein. Solch ein Lösungsmittelbestandteil wird im Allgemeinen in einer Menge von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% des Gelanteils verwendet. Stärker bevorzugt umfasst das nichtwässrige, niederpolare organische Lösungsmittel 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Gelanteils, am stärksten bevorzugt 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Gelanteils.

b) Gelierungszusatz: Ein Gelierungsmittel oder -zusatz wird dem nichtwässrigen Lösungsmittel der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um das Verdickungssystem zu vervollständigen. Um das Gel zu bilden, das für eine geeignete Phasenstabilität und annehmbare Rheologie des Gels erforderlich ist, liegt das organische Gelierungsmittel im Allgemeinen bis zu dem Maß vor, dass das Verhältnis von Lösungsmittel zu Gelierungsmittel in dem Verdickungssystem in der Regel im Bereich von 99:1 bis 1:1 liegt. Stärker bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 19:1 bis 4:1.

Die bevorzugten Gelierungsmittel der vorliegenden Erfindung werden ausgewählt aus Rizinusölderivaten, Polyethylenglycol, Sorbitolen und verwandten organischen Thixatropen, organophilen Tönen, Cellulose und Cellulosederivaten, Pluronic, Stearaten und Stearatderivaten, Zucker/ Gelatine-Kombination, Stärken, Glycerol und Derivaten davon, organischen Säureamiden, wie N-Lauryl-L-glutaminsäure-di-n-butylamid, Polyvinylpyrrolidon und Mischungen davon.

Die bevorzugten Geliermittel schließen Rizinusölderivate ein. Rizinusöl ist ein natürlich vorkommendes Triglycerid aus dem Samen von *Ricinus communis*, einer Pflanze, die in den meisten tropischen oder subtropischen Gebieten wächst. Die Fettsäure-Haupteinheit im Rizinusöltriglycerid ist Ricinolsäure (12-Hydroxyölsäure). Sie macht 90 % der Fettsäureeinheit aus. Der Rest besteht aus Dihydroxystearin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen- und Eicosaneinheiten. Das Hydrieren des Öls (z. B. durch Wasserstoff unter Druck) wandelt die Doppelbindungen in den Fettsäureeinheiten in Einfachbindungen um, wodurch das Öl „gehärtet“ wird. Die Hydroxygruppen sind von dieser Reaktion nicht betroffen.

Daher weist das dadurch hergestellte gehärtete Rizinusöl durchschnittlich etwa drei Hydroxylgruppen pro Molekül auf. Man nimmt an, dass die Anwesenheit dieser Hydroxylgruppen weitgehend für die im Vergleich zu ähnlichen flüssigen Detergenzusammensetzungen, die kein Rizinusöl mit Hydroxylgruppen in ihren Fettsäureketten enthalten, hervorragenden Struktureigenschaften verantwortlich ist, die dem Gelanteil verliehen werden. Zur Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sollte das Rizinusöl auf eine Iodzahl von unter 20 und vorzugsweise unter 10 hydriert werden. Die Iodzahl ist ein Maß für den Grad der Nichtsättigung des Öls und wird anhand des „Wijis-Verfahrens“ gemessen, das in der Technik gut bekannt ist. Nichthydriertes Rizinusöl weist eine Iodzahl von 80 bis 90 auf.

Gehärtetes Rizinusöl ist ein im Handel erhältlicher Artikel und wird zum Beispiel in verschiedenen Güteklassen unter der Marke CASTOR-WAX.RTM. von NL Industries, Inc. Highstown; New Jersey verkauft. Weitere geeignete gehärtete Rizinusölderivate sind Thixcin R, Thixcin E, Thixatrol ST, Perchem R und Perchem ST, hergestellt von Rheox, Laporte. Besonders bevorzugt wird Thixatrol ST.

[0038] Wenn Polyethylenglycole als Geliermittel statt als Lösungsmittel verwendet werden, handelt es sich bei ihnen um niedermolekulare Materialien mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 10.000, wobei 3.000 bis 8.000 am stärksten bevorzugt ist.

[0039] Wenn Cellulose und Cellulosederivate in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, schließen sie vorzugsweise die folgenden ein: i) Celluloseacetat und Celluloseacetatphthalat (CAP); ii) Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC); iii) Carboxymethylcellulose (CMC); und Mischungen davon. Das Hydroxypropylmethylcellulose-Polymer weist vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 50.000 bis 125.000 und eine Viskosität einer 2-gew.-%igen wässrigen Lösung bei 25 °C (ADTMD2363) von 50 bis 100 Pas (50.000 bis 100.000 cP) auf. Ein besonders bevorzugtes Hydroxypropylcellulose-Polymer ist Methocel® J75MS-N, worin eine 2,0-gew.-%ige Lösung bei 25 °C eine Viskosität von etwa 75 Pas (75.000 cP) aufweist.

[0040] Bei dem Zucker kann es sich um jedes Monosaccharid (z. B. Glucose), Disaccharid (z. B. Saccharose oder Maltose) oder Polysaccharid handeln. Der am stärksten bevorzugte Zucker ist die allgemein erhältliche Saccharose. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann Gelatine vom Typ A oder vom Typ B verwendet werden, erhältlich zum Beispiel von Sigma. Eine Gelatine vom Typ A ist bevorzugt, da sie im Vergleich zur Gelatine vom Typ B stabiler in alkalischen Bedingungen ist. Eine bevorzugte Gelatine weist auch eine Bloomzahl zwischen 65 und 300, am stärksten bevorzugt zwischen 75 und 100 auf.

[0041] Das Gel kann eine Reihe von anderen Inhaltsstoffen zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Verdickungsmitteln und den nachstehend ausführlicher beschriebenen Endbehandlungszusätzen enthalten. Inhaltsstoffe wie Farbstoffe können ebenso eingeschlossen sein wie Strukturmodifizierungsmittel. Strukturmodifizierende Mittel schließen verschiedene Polymere und Mischungen aus Polymeren einschließlich von Polycarboxylaten, Carboxymethylcellulosen und Stärken ein, um die Absorption von überschüssigem Lösungsmittel zu unterstützen und/oder ein „Ausbluten“ oder Entweichen des Lösungsmittels aus dem Gelanteil zu reduzieren oder zu verhindern, ein Schrumpfen oder Aufreißen des Gelanteils zu reduzieren oder die Auflösung oder das Aufbrechen des Gelanteils in der Waschflotte zu unterstützen. Außerdem können härtemodifizierende Mittel in das Verdickungssystem eingeschlossen sein, um die Härte des Gels einzustellen, falls gewünscht. Diese Härtesteuermittel sind in der Regel aus verschiedenen Polymeren, wie Polyethylenglycolen, Poly-

ethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Hydroxystearinsäure und Polyessigsäure, ausgewählt, und wenn sie aufgenommen werden, werden sie in der Regel in Konzentrationen von unter 20 Gew.-% und stärker bevorzugt von unter 10 Gew.-% des Lösungsmittels im Verdickungssystem verwendet.

[0042] Das Gel wird so formuliert, dass es ein bei leicht erhöhten Temperaturen von etwa 30 °C oder mehr ein pumpfähiges, fließfähiges Gel ist, um eine größere Flexibilität bei der Herstellung der Detergenstablette zu ermöglichen, aber bei Umgebungstemperaturen hoch viskos wird oder härtet, so dass das Gel während des Versands und des Umgangs mit der Detergenstablette in dem komprimierten Teil an Ort und Stelle bleibt. Dieses Härten des Gels kann beispielsweise (i) durch Abkühlen unter die Fließtemperatur des Gels oder durch das Weglassen von Scherung, (ii) durch Lösungsmitteltransfer, beispielsweise entweder an die Atmosphäre des komprimierten Körperteils; oder (iii) durch Polymerisation des Geliemittels erreicht werden. Vorzugsweise wird das Gel so formuliert, dass es ausreichend härtet, damit die maximale Kraft, die erforderlich ist, um eine Sonde in den nichtkomprimierten Teil zu schieben, vorzugsweise im Bereich von 0,5 N bis 40 N liegt. Die Kraft kann durch Messen der maximalen Kraft gekennzeichnet werden, die erforderlich ist, um eine Sonde, die mit einem Dehnungsmessfühler ausgestattet ist, über eine festgelegte Strecke in das Gel zu schieben. Die festgelegte Strecke kann zwischen 40 % und 80 % der Gesamt-Geldicke betragen. Diese Kraft kann auf einem QTS 25 -Tester mithilfe einer Sonde von 5 mm Durchmesser gemessen werden. Typische gemessene Kräfte liegen im Bereich von 1 N bis 25 N.

[0043] Wenn der nichtkomprimierte Teil ein Extrudat ist, wird das Extrudat durch Vormischen von Detergenbestandteilen des nichtkomprimierten Teils mit optionalen Trägerbestandteilen hergestellt, um eine viskose Paste zu bilden. Die viskose Paste wird dann mittels einer geeigneten, allgemein verfügbaren Extrusionsvorrichtung, beispielsweise einem Einzel- oder Doppelschneckenextruder, beispielsweise von APV Baker, Peterborough, UK, erhältlich, extrudiert. Das Extrudat wird dann entweder nach Abgabe an den komprimierten Teil oder vor der Abgabe an den komprimierten Teil der Detergenstablette auf Größe geschnitten. In einigen Aspekten der vorliegenden Erfindung umfasst der komprimierte Teil der Tablette vorzugsweise eine Mulde, in die der extrudierte, nichtkomprimierte Teil eingebracht werden kann.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der nichtkomprimierte Teil mit einer Überzugsschicht überzogen. Der Überzug kann verwendet werden, um einen nichtkomprimierten Teil am komprimierten Teil festzulegen. Dies kann besonders dann von Vorteil sein, wenn der nichtkomprimierte Teil fließfähige Teilchen, Gele oder Flüssigkeiten umfasst.

[0045] Die Überzugsschicht umfasst vorzugsweise ein Material, das nach Kontakt mit den komprimierten und/oder nichtkomprimierten Teilen innerhalb von vorzugsweise weniger als 15 Minuten, stärker bevorzugt weniger als 10 Minuten, noch stärker bevorzugt weniger als 5 Minuten, am stärksten bevorzugt weniger als 60 Sekunden, fest wird. Vorzugsweise ist die Überzugsschicht wasserlöslich. Bevorzugte Überzugsschichten umfassen Materialien, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Fettsäuren, Alkoholen, Diolen, Estern und Ethern, Adipinsäure, Carbonsäure, Dicarbonsäure, Polyvinylacetat (PVA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyessigsäure (PLA); Polyethylenglycol (PEG) und Mischungen davon. Bevorzugte Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren umfassen vorzugsweise eine gerade Anzahl Kohlenstoffatome. Vorzugsweise umfassen Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren mindestens 4, mehr bevorzugt mindestens 6, noch mehr bevorzugt mindestens 8 Kohlenstoffatome, am meisten bevorzugt zwischen 8 und 13 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Dicarbonsäuren schließen Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure und Mischungen davon ein. Bevorzugte Fettsäuren sind die mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C12 bis C22, am meisten bevorzugt C 18 bis C22. Die Überzugsschicht kann ferner vorzugsweise ein Sprengmittel umfassen. Falls vorhanden, ist die Überzugsschicht im Allgemeinen in einem Anteil von mindestens 0,05 %, vorzugsweise mindestens 0,1 %, stärker bevorzugt mindestens 1 %, am stärksten bevorzugt mindestens 2 % oder sogar mindestens 5 % der Detergenstablette vorhanden.

[0046] Als alternative Ausführungsform kann die Überzugsschicht die Detergenstablette einhüllen. In dieser Ausführungsform ist die Überzugsschicht in einem Anteil von mindestens 4 %, stärker bevorzugt mindestens 5 %, am stärksten bevorzugt mindestens 10 % der Detergenstablette vorhanden.

[0047] Die Dichte des nichtkomprimierten Teils liegt im Allgemeinen bei 0,7 g/cm³ bis 1,2 g/cm³, stärker bevorzugt bei 0,8 g/cm³ bis 1,2 g/cm³, am stärksten bevorzugt bei 0,9 g/cm³ bis 1,1 g/cm³. Die Dichte des nichtkomprimierten Teils liegt vorzugsweise um mindestens 0,2 g/cm³, stärker bevorzugt um mindestens 0,3 g/cm³, am stärksten bevorzugt um mindestens 0,4 g/cm³ unter der Dichte des komprimierten Teils.

[0048] Dichtemessung des nichtkomprimierten Teils: Vorzugsweise wird die Dichte des nichtkomprimierten

Teils anhand einer einfachen Trichter/Becher-Vorrichtung gemessen, bestehend aus einem konischen Trichter, der an der Basis steif geformt ist und der mit einem Klappventil an seinem unteren Fortsatz ausgestattet ist, um zu ermöglichen, dass der Inhalt des Trichters in einen axial ausgerichteten zylindrischen Becher mit bekanntem Volumen geleert wird, der unter dem Trichter angeordnet ist. Der Trichter ist 130 mm hoch und hat einen Innendurchmesser von 130 mm bzw. 40 mm an seinem oberen bzw. unteren Ende. Er wird so aufgesetzt, dass sich der untere Fortsatz 140 mm über der oberen Fläche der Basis befindet. Das Gefäß weist eine Gesamthöhe von 90 mm, eine Innenhöhe von 87 mm und einen Innendurchmesser von 84 mm auf. Sein Nennvolumen ist 500 ml.

[0049] Eine Dichtemessung wird von Hand vorgenommen, indem man den nichtkomprimierten in den Trichter gießt. Sobald der Trichter voll ist, wird das Klappventil geöffnet, und man lässt das Pulver durch den Trichter laufen, wobei der Becher überläuft. Der gefüllte Becher wird aus dem Rahmen genommen, und überschüssiger nichtkomprimierter Anteil wird durch Führen eines Geräts mit geradem Rand, z. B. einem Messer, über seinen oberen Rand entfernt. Der gefüllte Becher wird dann gewogen. Das Gewicht des nichtkomprimierten Teils wird durch Subtrahieren des Gewichts des Bechers vom Gewicht des Bechers plus nichtkomprimiertem Teil berechnet. Die Dichte wird dann durch Teilen des Gewichts (der Masse) des nichtkomprimierten Teils durch das Volumen des Bechers berechnet. Wiederholte Messungen werden je nach Erfordernis durchgeführt.

[0050] Die Detergenstablette der vorliegenden Erfindung wird gemäß einem hierin beschriebenen Verfahren hergestellt.

Verzögerte Auflösung des nichtkomprimierten Teils

[0051] Eine verzögerte Auflösung des nichtkomprimierten Teils kann beispielsweise durch Auswählen von teilchenförmigen Detergensbestandteilen zur Verwendung als Bestandteile des nichtkomprimierten Teils, die mit einem Bestandteil umhüllt werden, der sich in Wasser langsam oder nur teilweise auflöst, erreicht werden. Solche Umhüllungsmaterialien schließen Cellulose und Cellulosederivate, z. B. Celluloseacetat, Celluloseacetatphthalat (CAP), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Carboxymethylcellulose (CMC) und Mischungen davon ein. Das Hydroxypropylmethylcellulose-Polymer weist vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 50.000 bis 200.000 und eine Viskosität einer 2-gew.-%igen wässrigen Lösung bei 25 °C (ADTMD2363) von 50 bis 120 Pas (50.000 bis 120.000 cP) auf. Ein besonders bevorzugtes Hydroxypropylcellulose-Polymer ist Methocele[®] J75MS-N, worin eine 2,0-gew.-%ige wässrige Lösung bei 25 °C eine Viskosität von etwa 75 Pas (75.000 cP) aufweist. Andere bevorzugte Umhüllungsmaterialien schließen Gelatine mit einer Bloomzahl im Bereich von 30 bis 200, vorzugsweise von 75 bis 200 ein.

[0052] Die Dicke des Umhüllungsmaterials bestimmt die Auflösungsgeschwindigkeit des umhüllten Detergensbestandteils und somit die Abgabegeschwindigkeit des Detergensbestandteils an das Waschwasser. Die umhüllten Detergensbestandteile werden dann an den komprimierten Teil abgegeben oder werden vorzugsweise in einer Matrix aus Flüssigkeit oder vorzugsweise Gel, die bzw. das zu dem komprimierten Teil gebracht wird, suspendiert. Der nichtkomprimierte Teil wird durch die oben beschriebenen Verfahren an dem komprimierten Teil befestigt.

[0053] Ein weiteres Beispiel für ein Mittel, durch das die Lösung des nichtkomprimierten Teils verzögert werden kann, ist das Vormischen von Detergensbestandteilen in einer Matrix, die sich in Wasser langsam löst oder darin nur teilweise löslich ist. Eine besonders bevorzugte Matrix ist ein Gel oder eine viskose Flüssigkeit wie oben beschrieben. Die Gelmatrix umfasst vorzugsweise organische oder anorganische Polymere. Bevorzugte Polymere schließen Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000, stärker bevorzugt von 4.000 bis 10.000 oder sogar 12.000 ein.

[0054] Noch ein weiteres Beispiel für ein Mittel, anhand dessen die Lösung des nichtkomprimierten Teils verzögert werden kann, ist das Herstellen eines nichtkomprimierten Teils wie oben beschrieben, das anschließende Bringen des nichtkomprimierten Teils zum komprimierten Teil und das Überziehen des nichtkomprimierten Teils mit einer Überzugsschicht wie oben beschrieben.

[0055] In noch einem anderen Beispiel ist der nichtkomprimierte Teil so beschaffen, dass er mindestens einen Bestandteil umfasst, der auf einen Außenreiz reagiert, beispielsweise die Temperatur oder den pH, um eine Auflösung zu initiieren. Ein Beispiel für einen Bestandteil, der als Reaktion auf eine Temperaturänderung eine Auflösung initiieren würde, ist Wachs. Es wird insbesondere in Betracht gezogen, dass ein geeignetes Wachs eine Schmelztemperatur über Raumtemperatur, vorzugsweise über 40 °C, am stärksten bevorzugt über 50 °C hat.

[0056] SOTAX-Auflösungstestverfahren: Das SOTAX-Gerät besteht aus einem temperaturgesteuerten Wasserbad mit Deckel. Im Wasserbad befinden sich 7 Töpfe. Von der Unterseite des Deckels hängen 7 elektrische Rührstäbe in Positionen, die denen der Töpfe im Wasserbad entsprechen. Der Deckel des Wasserbads dient ebenfalls als Deckel für die Töpfe.

[0057] Das SOTAX-Wasserbad wird mit Wasser gefüllt und das Temperaturmessgerät auf 50 °C eingestellt. Jeder Topf wird dann mit 1 Liter entionisiertem Wasser gefüllt, und der Rührer wird so eingestellt, dass er sich mit 26 rad/s (250 U/min) dreht. Der Deckel des Wasserbads wird geschlossen, wodurch sich die Temperatur des entionisierten Wassers in den Töpfen 1 Stunde lang mit dem Wasser im Wasserbad ausgleicht.

[0058] Es werden gleiche Gewichte der komprimierten und nichtkomprimierten Teile ausgewogen. Der komprimierte Teil wird in einen ersten Topf gegeben, und der nichtkomprimierte Teil wird in einen zweiten Topf gegeben. Dann wird der Deckel geschlossen. Der komprimierte und der nichtkomprimierte Teil werden visuell beobachtet, bis sie sich vollständig gelöst haben. Man schreibt auf, wann sich der komprimierte Teil und der nichtkomprimierte Teil vollständig aufgelöst haben. Die Auflösungsgeschwindigkeit des komprimierten Teils oder des nichtkomprimierten Teils werden als Durchschnittsgewicht (g) jedes Teils berechnet, das sich in entionisiertem Wasser pro Minute löst.

Endbehandlungszusatz

[0059] Der nichtkomprimierte Teil der vorliegenden Erfindung umfasst einen Endbehandlungszusatz. Der Ausdruck Endbehandlungszusatz bedeutet einen Zusatz, der in den späteren Stadien des Waschzyklus oder im Spülzyklus der Wäschewasch- oder Geschirrspülmaschine abgegeben wird.

[0060] Endbehandlungszusätze, die zum Gebrauch hierin geeignet sind, sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischer polymerer Verbindung, Enzymen, Duftstoffbestandteil, Sauerstoff freisetzendem Bleichmittel, Vorläufer oder Katalysator, Bleichmittel zerstörendem Mittel, Cobuilder, Kristallisationsverzögerer, Tensid, kationischem Stoffweichmacher und einem Spülhilfsmittel.

Bleichmittel

[0061] Geeignete Bleichmittel zur Aufnahme in den komprimierten Teil schließen sowohl Sauerstoff freisetzende als auch Chlorbleichmittel ein. Bleichmittel, die zur Verwendung als Endbehandlungszusatz geeignet sind, sind Sauerstoff freisetzende Bleichmittel.

[0062] Das Sauerstoff freisetzende Bleichmittel enthält eine Wasserstoffperoxidquelle und eine organische Peroxysäure-Bleichmittelvorläuferverbindung. Die Herstellung der organischen Peroxysäure verläuft über eine in-situ-Reaktion des Vorläufers mit einer Wasserstoffperoxidquelle. Bevorzugte Wasserstoffperoxidquellen schließen anorganische Perhydratbleichmittel ein. In einem alternativen bevorzugten Aspekt wird eine vorab gebildete organische Peroxysäure direkt in die Zusammensetzung aufgenommen. Denkbar sind auch Zusammensetzungen, die eine Mischung aus einer Wasserstoffperoxidquelle und einem organischen Peroxysäurevorläufer in Kombination mit einer vorab gebildeten organischen Peroxysäure enthalten.

Anorganische Perhydratbleichmittel

[0063] Das Sauerstoff freisetzende Bleichmittel ist vorzugsweise eine Wasserstoffperoxidquelle. Geeignete Wasserstoffperoxidquellen schließen die anorganischen Perhydratsalze ein.

[0064] Die anorganischen Perhydratsalze sind normalerweise in Form des Natriumsalzes in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% der Zusammensetzungen enthalten.

[0065] Beispiele anorganischer Perhydratsalze schließen Perborat-, Percarbonat-, Perphosphat-, Persulfat- und Persilicatsalze ein. Bei den anorganischen Perhydratsalzen handelt es sich normalerweise um die Alkalimetallsalze. Das anorganische Perhydratsalz kann als kristalliner Feststoff ohne zusätzlichen Schutz enthalten sein. Für bestimmte Perhydratsalze wird in den bevorzugten Ausführungen solcher granulösen Zusammensetzungen allerdings eine beschichtete Form des Materials verwendet, welches bessere Lagerfestigkeit des Perhydratsalzes in dem granulösen Produkt bietet.

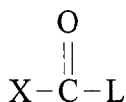
[0066] Natriumperborat kann in Form von des Monohydrats der nominellen Formel $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2$ oder des Te-

trahydrats $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vorliegen.

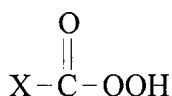
[0067] Alkalimetallpercarbonate, insbesondere Natriumpercarbonat, sind bevorzugte Perhydrate für die Aufnahme in erfindungsgemäße Zusammensetzungen.

Peroxysäure-Bleichmittelvorläufer

[0068] Peroxysäure-Bleichmittelvorläufer sind Verbindungen, die mit Wasserstoffperoxid in einer Perhydrolyse-reaktion reagieren, um eine Peroxysäure hervorzubringen. Peroxysäure-Bleichmittelvorläufer können im Allgemeinen dargestellt werden als



worin L eine Abgangsgruppe ist und X im Wesentlichen jede solche Funktionalität annimmt, dass die durch Perhydrolyse hergestellte Peroxysäure folgende Struktur besitzt:



[0069] Die Peroxysäure-Bleichmittelvorläuferverbindungen sind vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Zusammensetzungen vorhanden.

[0070] Geeignete Peroxysäure-Bleichmittelvorläuferverbindungen enthalten typischerweise eine oder mehrere N- oder O-Acylgruppen, wobei die Vorläufer aus sehr vielen Klassen ausgewählt sein können. Geeignete Klassen umfassen Anhydride, Ester, Imide, Lactame und acylierte Derivate von Imidazolen und Oximen. Beispiele geeigneter Materialien in diesen Klassen sind in GB-A-1586789 offenbart. Geeignete Ester sind in GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 und EP-A-0170386 offenbart.

Metallhaltiger Bleichkatalysator

[0071] Wenn der komprimierte Teil oder der nichtkomprimierte Teil der vorliegenden Erfindung ein Sauerstoff freisetzendes Bleichmittel enthalten, ist ein bevorzugter zusätzlicher Bestandteil ein metallhaltiger Bleichkatalysator. Vorzugsweise ist der metallhaltige Bleichkatalysator ein Bleichkatalysator, der ein Übergangsmetall enthält, mehr bevorzugt ein mangan- oder cobalthaltiger Bleichkatalysator.

[0072] Ein geeigneter Typ von Bleichkatalysator ist ein Katalysator, der ein Schwermetallkation mit einer definierten katalytischen Bleichaktivität, wie Kupfer-, Eisenkationen, ein unterstützendes Metallkation mit geringer oder gar keiner katalytischen Bleichaktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen, und ein Sequestrieremittel mit definierten Stabilitätskonstanten in Bezug auf die katalytischen und unterstützenden Metallkationen, insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und wasserlösliche Salze davon, umfasst. Solche Katalysatoren sind im US-Patent 4,430,243 offenbart.

[0073] Die am meisten bevorzugten hierin nützlichen Cobaltkatalysatoren sind Cobaltpentaaminacetatsalze mit der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$, worin OAc eine Acetateinheit darstellt, und insbesondere Cobaltpentaaminacetatchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$; sowie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$, und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (hierin „PAC“).

[0074] Diese Katalysatoren können auch zusammen mit Hilfsmaterialien verarbeitet werden, um den Farbeinfluss zu reduzieren, falls dies für das Aussehen des Produkts gewünscht ist, oder sie können in enzymhaltige Teilchen aufgenommen werden, wie nachstehend anhand von Beispielen erklärt, oder die Zusammensetzungen können so hergestellt werden, dass sie „Sprenkel“ aufweisen.

Enzyme

[0075] Geeignete Enzyme zur Aufnahme als Endbehandlungszusatz in den komprimierten Teil oder den nichtkomprimierten Teil sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cellulasen, Hemicellulasen, Peroxidasen, Proteasen, Glucoamylasen, Amylasen, Xylanasen, Lipasen, Phospholipasen, Esterasen, Cutinasen, Pectinasen, Keratanasen, Reductasen, Oxidasen, Phenoloxidasen, Lipoxygenasen, Ligninasen, Pullulana-

sen, Tannasen, Pentosanasen, Malanasen, β -Glucanasen, Arabinosidasen, Hyaluronidase, Chondroitinase, Laccase oder Mischungen davon.

[0076] Bevorzugte Enzyme umfassen Protease, Amylase, Lipase, Peroxidasen, Cutinase und/oder Cellulase in Verbindung mit einem oder mehreren Pflanzenzellwand abbauenden Enzymen.

[0077] Cellulasen und/oder Oxidasen werden in die Detergenezusammensetzung normalerweise in Anteilen von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-% aktives Enzym, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, aufgenommen.

[0078] Die Lipasen und/oder Cutinasen sind in der Detergenezusammensetzung normalerweise in Konzentrationen von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-% aktives Enzym, bezogen auf das Gewicht der Detergenezusammensetzung, enthalten.

[0079] Die proteolytischen Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Detergenezusammensetzungen in einer Konzentration von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-%, bevorzugter von 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% reines Enzym, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0080] Bevorzugte Amylaseenzyme schließen diejenigen ein, die in WO95/26397 beschrieben sind.

[0081] Die amylolytischen Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Detergenezusammensetzungen in einer Menge von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,00018 Gew.-% bis 0,06 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,00024 Gew.-% bis 0,048 Gew.-% reines Enzym, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0082] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung Amylaseenzyme, insbesondere diejenigen, die in WO95/26397 beschrieben sind, in Kombination mit einer komplementären Amylase.

[0083] Andere geeignete Detergensbestandteile, die zugegeben werden können, sind Enzymoxidationsfänger. Beispiele solcher Enzymoxidationsfänger sind ethoxylierte Tetraethylenpolyamine.

[0084] Eine Reihe von Enzymmaterialien und Mitteln für deren Beimischung in synthetische Detergenezusammensetzungen ist auch in WO 9307263 A und WO 9307260 A an Genencor International, in WO 8908694 A an Novo, und in US 3,553,139, 5. Januar 1971 an McCarty et al., offenbart. Enzyme sind außerdem in US 4,101,457, Place et al., 18. Juli 1978, und in US 4,507,219, Hughes, 26. März 1985, offenbart. Für flüssige Detergenezubereitungen sind nützliche Enzymmaterialien und deren Beimischung in derartige Zubereitungen in US 4,261,868, Hora et al., 14. April 1981, offenbart. Enzyme für die Verwendung in Waschmitteln können mithilfe verschiedener Techniken stabilisiert werden. Enzymstabilisierungstechniken sind in US 3,600,319, 17. August 1971, Gedge et al., in EP 199,405 und EP 200,586, 29. Oktober 1986, Venegas, offenbart und erläutert. Enzymstabilisierungssysteme sind zum Beispiel auch in US 3,519,570 beschrieben. Ein nützlicher Bacillus, sp. AC 13, der Proteasen, Xylanasen und Cellulasen liefert, ist in WO 9401532 A, an Novo, beschrieben.

Bleichmittel zerstörendes Mittel

[0085] Ein Bleichmittel zerstörendes Mittel ist ein bevorzugter Endbehandlungszusatz des nichtkomprimierten Teils von Detergenstabletten, die zur Verwendung in Geschirrspülautomaten geeignet sind. Bleichmittel zerstörende Mittel werden den späteren Stadien des Waschzyklus einer Geschirrspülmaschine zugegeben und dienen dazu, etwaiges Bleichmittel, das am Ende des Waschzyklus noch übrig ist, zu zerstören. Man nimmt an, dass Bleichmittel, das aus dem Waschzyklus in den Spülzyklus übertragen wird, Korrosion von Silber bewirkt, wie in EP-A-636 888 beschrieben.

[0086] Das Bleichmittel zerstörende Mittel besteht aus einem oder mehreren eingekapselten Zusätzen. Geeignete eingekapselte Zusätze schließen eingekapselte Enzyme ein, die für die Zerstörung von Sauerstoff geeignet sind, beispielsweise Peroxidasen, z. B. Catalase, eingekapselten Reduktionsmittel, z. B. Thiosulfat, eingekapselte Schwermetalle oder Verbindungen davon, z. B. Kupfer, Eisen, Mangan, Zink oder Titan.

[0087] Geeignete Verfahren zum Einkapseln sind in der Technik bereits bekannt. Die bevorzugte Einkapselung löst sich allmählich auf, z. B. Paraffin.

Duftstoffbestandteil

[0088] Duftstoffbestandteile können in den komprimierten Teil aufgenommen werden, werden aber vorzugsweise als Endbehandlungszusätze des nichtkomprimierten Teils aufgenommen. Unter Duftstoffbestandteil werden Parfümöle, eingekapselte Duftstoffe, Duftstoffe, die auf einen porösen Träger aufgebracht und dann wahlweise eingekapselt wurden, Duftstoffvorläufer und Mischungen davon verstanden. Geeignete Duftstoffe schließen diejenigen ein, die allgemein in der Technik bekannt sind.

Organische Polymerverbindung

[0089] Organische polymere Verbindungen können in den komprimierten Teil aufgenommen werden, sind aber vorzugsweise Endbehandlungszusätze des nichtkomprimierten Teils gemäß der Erfindung. Mit organischer Polymerverbindung ist im Wesentlichen jede polymere organische Verbindung gemeint, die üblicherweise in Detergensenzusammensetzungen zu finden ist und die dispergierende, Wiederanlagerung hemmende, schmutzlösende oder andere reinigungswirksame Eigenschaften aufweist.

[0090] Die organische Polymerverbindung ist in den Detergensenzusammensetzungen der Erfindung üblicherweise in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% vorhanden, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzungen.

[0091] Beispiele organischer Polymerverbindungen umfassen die wasserlöslichen organischen homo- oder copolymeren Polycarbonsäuren, modifizierte Polycarboxylate oder ihre Salze, bei denen die Polycarbonsäure mindestens zwei Carboxylreste umfasst, die voneinander durch nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome getrennt sind.

[0092] Bevorzugte im Handel erhältliche acrylsäurehaltige Polymere mit einem Molekulargewicht unter 15.000 umfassen die unter der Handelsbezeichnung Sokalan PA30, PA20, PA15, PA10 und Sokalan CP10 von BASF GmbH vertriebenen und die unter der Handelsbezeichnung Acusol 45N, 480N, 460N von Rohm und Haas vertriebenen.

Cobuilder

[0093] Cobuilder können in den komprimierten Teil aufgenommen werden, werden aber vorzugsweise als Endbehandlungszusatz des nichtkomprimierten Teils aufgenommen. Unter Cobuilder versteht man eine Verbindung, die zusätzlich zu einer Builder-Komponente (wie nachstehend beschrieben) wirkt, um Schwermetallionen zu maskieren (zu chelieren). Diese Bestandteile können auch Calcium- und Magnesiumchelat bildende Eigenschaften haben, zeigen aber vorzugsweise Selektivität gegenüber der Bindung von Schwermetallionen, wie Eisen, Mangan und Kupfer.

[0094] Cobuilder sind im Allgemeinen in einem Anteil von 0,005 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,25 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und am stärksten bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Zusammensetzungen vorhanden.

[0095] Cobuilder, die von saurer Natur sind und die beispielsweise Phosphonsäure- oder Carbonsäurefunktionalitäten aufweisen, können entweder in Säureform oder als Komplex/Salz mit einem geeigneten Gegenion, wie einem Alkali- oder Alkalimetallion, Ammonium oder einem substituierten Ammoniumion oder einer beliebigen Mischung davon, vorliegen. Vorzugsweise ist jedes Salz/jeder Komplex wasserlöslich. Das Molverhältnis des Gegenkations zum Cobuilder beträgt vorzugsweise mindestens 1:1.

[0096] Geeignete Cobuilder zum diesbezüglichen Gebrauch schließen organische Phosphonate ein, wie die Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate), Alkalimetall-Ethan-1-hydroxydisphosphonate und Nitrilotrimethylenphosphonate. Bevorzugt unter den vorstehend genannten Arten sind Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat), Ethylendiamintri(methylenphosphonat), Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonat) und Hydroxyethylen-1,1-diphosphonat.

[0097] Andere geeignete Cobuilder zum diesbezüglichen Gebrauch schließen Nitroessigsäure und Polyaminocarbonsäuren ein, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiaminbernsteinsäure, Ethylendiamindiglutarsäure, 2-Hydroxypropylendiamindibernsteinsäure oder beliebige Salze davon. Besonders bevorzugt sind Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS) oder die Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze davon oder Mischungen davon. Bevorzugte

EDDS-Verbindungen sind die freie Säureform und die Natrium- oder Magnesiumsalze oder Komplexe davon.

Kationische Stoffweichmacher

[0098] Kationische Stoffweichmacher sind geeignete Endbehandlungszusätze in Detergenstabletten, die für die Verwendung in Wäschewaschverfahren geeignet sind. Die kationischen Weichmacher können dem Waschvorgang in späteren Stadien des Waschzyklus zugegeben werden, werden aber vorzugsweise in den Spülzyklus des Waschvorgangs abgegeben. Geeignete kationische Stoffweichmacher umfassen die wasserlöslichen tertiären Amine oder Amidmaterialien mit zwei langen Ketten, wie in GB-A-1 514 276 und EP-B-0 011 340 offenbart.

[0099] Kationische Gewebeweichmacher werden üblicherweise in Gesamtanteilen von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, normalerweise von etwa 1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, aufgenommen.

Kristallisationsverzögerer

[0100] Der nichtkomprimierte Teil enthält vorzugsweise einen Kristallisationsverzögerer, vorzugsweise einen Organodiphosphonsäurebestandteil, der vorzugsweise in einem Anteil von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% der Zusammensetzungen aufgenommen wird.

[0101] Unter Organodiphosphonsäure wird hierin eine Organodiphosphonsäure verstanden, die keinen Stickstoff als Teil ihrer chemischen Struktur enthält. Diese Definition schließt daher die Organoaminophosphonate aus, welche jedoch in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Schwermetallionen-Sequestrieremittelbestandteile enthalten sein können.

[0102] Die Organodiphosphonsäure ist vorzugsweise eine C₁- bis C₄-Diphosphonsäure, mehr bevorzugt eine C₂-Diphosphonsäure, wie Ethylendiphosphonsäure, oder am meisten bevorzugt Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure (HEDP), und kann in partiell oder vollständig ionisierter Form, insbesondere als ein Salz oder Komplex, vorliegen.

Nichtionisches Tensid

[0103] Im Wesentlichen alle nichtionischen Tenside können in entweder den komprimierten oder den nichtkomprimierten Teil der Detergenstablette aufgenommen werden. Bevorzugte, nicht einschränkende Klassen geeigneter nichtionischer Tenside sind nachstehend aufgelistet. Bevorzugte nichtionische Tenside, die in den komprimierten Teil aufgenommen werden, stellen eine verbesserte Schaumunterdrückung bereit. In einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Endbehandlungszusatz um eine Spülhilfsmittelzusammensetzung (später beschrieben), die nichtionisches Tensid und eine Aziditätsquelle umfasst.

Nichtionisches Tensid aus ethoxyliertem Alkohol

[0104] Die Alkylethoxylat-Kondensationsprodukte aliphatischer Alkohole mit 1 bis 25 Mol Ethylenoxid sind zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet. Die Alkylkette des aliphatischen Alkohols kann entweder gerade oder verzweigt, primär oder sekundär sein und enthält in der Regel 6 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen mit einer Alkylgruppe, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol.

Tensid aus endverkapptem Alkylalkoxyolat

[0105] Ein geeignetes Tensid aus endverkapptem Alkylalkoxyolat sind die epoxyverkappten poly(oxyalkylieren) Alkohole, dargestellt durch die Formel:



worin R₁ ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; R₂ ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen ist; x eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 0,5 bis 1,5, mehr bevorzugt 1 ist; und y eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 15, mehr bevorzugt mindestens 20 ist.

[0106] Vorzugsweise hat das Tensid der Formel I mindestens 10 Kohlenstoffatome in der endständigen Epo-

xideinheit $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_2]$. Geeignete erfindungsgemäße Tenside der Formel I sind nichtionische Tenside POLY-TERGENT[®] SLF-18B der Olin Corporation, wie beispielsweise in WO 94/22800, veröffentlicht am 13. Oktober 1994, von der Olin Corporation, beschrieben.

Etherverkappte poly(oxykylierte) Alkohole

[0107] Bevorzugte Tenside zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen etherverkappte poly(oxyalkylierte) Alkohole mit der Formel:



worin R^1 und R^2 lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind; R^3 für H oder einen linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; x eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis 30 ist, wobei, wenn x 2 oder größer ist, R^3 gleich oder unterschiedlich sein kann, und k und j ganze Zahlen mit einem Mittelwert von 1 bis 12 und mehr bevorzugt 1 bis 5 sind.

[0108] R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei 8 bis 18 Kohlenstoffatome am meisten bevorzugt sind. H oder ein linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sind für R^3 am meisten bevorzugt. Vorzugsweise ist x eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis 20, mehr bevorzugt von 6 bis 15.

[0109] Wie vorstehend beschrieben, kann in den bevorzugten Ausführungsformen R^3 gleich oder unterschiedlich sein, wenn x größer als 2 ist. Das heißt, dass R^3 wie vorstehend beschrieben zwischen beliebigen der Alkylenoxy-Einheiten variieren kann. So kann R^3 beispielsweise so ausgewählt sein, um Ethylenoxy (EO) oder Propylenoxy (PO) zu bilden, wenn x 3 ist, und kann in der Reihenfolge (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO); (EO)(EO)(EO); (PO)(EO)(PO); (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO) variieren. Natürlich ist die ganze Zahl Drei hier nur als Beispiel gewählt, und die Variation kann viel größer sein und x einen viel höheren ganzzahligen Wert annehmen, und es können beispielsweise zahlreiche (EO)-Einheiten und eine viel kleinere Anzahl an (PO)-Einheiten enthalten sein.

[0110] Besonders bevorzugte Tenside wie vorstehend beschrieben schließen die mit einem niedrigen Trübungspunkt von unter 20 °C ein. Diese Tenside mit niedrigem Trübungspunkt können dann in Verbindung mit einem Tensid mit hohem Trübungspunkt angewendet werden, wie es nachfolgend für überlegene Fettreinigungsvorteile beschrieben ist.

[0111] Die am meisten bevorzugten etherverkappten poly(oxyalkylierten) Alkoholtenside sind solche, bei denen k 1 ist und j 1 ist, so dass die Tenside folgende Formel aufweisen:



worin R^1 , R^2 und R^3 wie vorstehend definiert sind und x eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und noch mehr bevorzugt von 6 bis 18 ist. Am meisten bevorzugt sind Tenside, bei denen R^1 und R^2 im Bereich von 9 bis 14 liegen, R^3 H ist, um Ethylenoxy zu bilden, und x im Bereich von 6 bis 15 liegt.

[0112] Die etherverkappten, poly(oxyalkylierten) Alkoholtenside umfassen drei allgemeine Bestandteile, nämlich einen linearen oder verzweigten Alkohol, ein Alkylenoxid und eine Alkylether-Endkappe. Die Alkylether-Endkappe und der Alkohol dienen als hydrophober, öllöslicher Abschnitt des Moleküls, während die Alkylenoxidgruppe den hydrophilen, wasserlöslichen Abschnitt des Moleküls bildet.

[0113] Diese Tenside weisen im Vergleich zu herkömmlichen Tensiden erhebliche Verbesserungen ihrer Fleckenentfernungs- und Filmbildungseigenschaften und bei der Entfernung von Fettverschmutzungen auf, wenn sie in Verbindung mit Tensiden mit hohem Trübungspunkt verwendet werden.

[0114] Allgemein ausgedrückt, können die erfindungsgemäßen etherverkappten poly(oxyalkylierten) Alkoholtenside hergestellt werden, indem ein aliphatischer Alkohol mit einem Epoxid umgesetzt wird, um einen Ether zu bilden, der dann mit einer Base umgesetzt wird, um ein zweites Epoxid zu bilden. Das zweite Epoxid wird dann mit einem alkoxylierten Alkohol umgesetzt, um die erfindungsgemäßen neuartigen Verbindungen zu bil-

den. Beispiele für Verfahren zur Herstellung der etherverkappten, poly(oxyalkylierten) Alkoholtenside sind nachfolgend beschrieben:

Herstellung von C_{12/14}-Alkylglycidylether

[0115] Ein C_{12/14}-Fettalkohol (100,00 g, 0,515 Mol) und Zinn(IV)-chlorid (0,58 g, 2,23 mMol, erhältlich von Aldrich), werden in einem 500-ml-Dreihalsrundkolben, der mit einem Kühler, einem Argoneinlass, einem Zugabetrichter, einem magnetischen Rührer und einer internen Temperatursonde ausgestattet ist, kombiniert. Die Mischung wird auf 60 °C erwärmt. Epichlorhydrin (47,70 g, 0,515 Mol, erhältlich von Aldrich) wird tropfenweise zugegeben, um die Temperatur zwischen 60-65 °C zu halten. Nachdem eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt wurde, wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wird mit einer 50 %-igen Lösung aus Natriumhydroxid (61,80 g, 0,773 Mol, 50 %) behandelt, während sie mechanisch gerührt wird. Nachdem die Zugabe abgeschlossen wurde, wird die Mischung 1,5 h lang auf 90 °C erwärmt, abgekühlt und mithilfe von Ethanol filtriert. Das Filtrat wird abgetrennt, und die organische Phase wird mit Wasser (100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und konzentriert. Destillation des Öls bei 100-120 °C (13,3 Pa (0,1 mm Hg)) liefert den Glycidylether als Öl.

Herstellung von mit C_{12/14}-Alkyl-C_{9/11}-Ether verkapptem Alkoholtensid

[0116] Neodol® 91-8 (20,60 g, 0,0393 Mol ethoxylierter Alkohol, erhältlich von Shell Chemical Co.) und Zinn(IV)-chlorid (0,58 g, 2,23 mMol) werden in einem 250-ml-Dreihalsrundkolben, der mit einem Kühler, einem Argoneinlass, einem Zugabetrichter, einem magnetischen Rührer und einer internen Temperatursonde ausgestattet ist, kombiniert. Die Mischung wird auf 60 °C erwärmt, an welchem Punkt C_{12/14}-Alkylglycidylether (11,00 g, 0,0393 Mol) über 15 min tropfenweise zugegeben wird. Nachdem 18 h lang bei 60 °C gerührt wurde, wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einer gleichen Portion Dichlormethan aufgelöst. Die Lösung wird durch ein 2,54 cm (1 Zoll) großes Pad aus Silicagel geleitet, während mit Dichlormethan eluiert wird. Das Filtrat wird durch Rotationsverdampfung konzentriert und dann in einem Kugelrohrföfen (100 °C, 66,7 Pa (0,5 mm Hg)) gestrippt, wodurch man das Tensid als Öl erhält.

Nichtionisches Tensid aus ethoxyliertem/propoxyliertem Fettalkohol

[0117] Die ethoxylierten C₆-C₁₈-Fettalkohole und die gemischten ethoxylierten/propoxylierten C₆-C₁₈-Fettalkohole sind geeignete Tenside zum diesbezüglichen Gebrauch, insbesondere, wenn sie wasserlöslich sind. Vorzugsweise sind die ethoxylierten Fettalkohole die ethoxylierten C₁₀-C₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 50, am meisten bevorzugt sind dies die ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 40. Vorzugsweise haben die gemischt ethoxylierten/propoxylierten Fettalkohole eine Alkylkettenlänge von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30 und einen Propoxylierungsgrad von 1 bis 10.

Nichtionische EO/PO-Kondensate mit Propylenglycol

[0118] Die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglycol gebildet wird, sind zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet. Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen hat vorzugsweise ein Molekulargewicht von 1500 bis 1800 und ist wasserunlöslich. Beispiele für Verbindungen dieses Typs umfassen bestimmte im Handel erhältliche Pluronic™-Tenside, vertrieben von BASF.

Nichtionische EO-Kondensationsprodukte mit Propylenoxid/Ethylendiamin-Addukten

[0119] Die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Produkt aus der Reaktion von Propylenoxid und Ethylendiamin sind zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet. Der hydrophobe Anteil dieser Produkte besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin und in Überschuss vorliegendem Propylenoxid und hat im Allgemeinen ein Molekulargewicht von 2500 bis 3000. Beispiele dieser Art nichtionischen Tensids umfassen bestimmte der im Handel erhältlichen Tetronic™-Verbindungen, vermarktet von BASF.

Gemischtes nichtionisches Tensidsystem

[0120] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Detergenstablette ein gemischtes nichtionisches Tensidsystem, das mindestens ein nichtionisches Tensid mit niedrigem Trübungspunkt und mindestens ein nichtionisches Tensid mit hohem Trübungspunkt umfasst, wie in WO-A-98/11187 be-

schrieben.

[0121] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Detergenstablette, die solch ein gemischtes Tensidsystem umfasst, auch eine Menge an wasserlöslichem Salz, um das entionisierte Wasser leitfähig zu machen, gemessen bei 25 °C über 3 Millisiemens/cm, vorzugsweise über 4 Millisiemens/cm, am stärksten bevorzugt über 4,5 Millisiemens/cm.

[0122] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform löst sich das gemischte Tensidsystem in Wasser mit einer Härte von 1,246 mMol/l in jedem geeigneten Kaltzulauf-Geschirrspülautomaten auf, um eine Lösung mit einer Oberflächenspannung von unter 0,4 Pa (4 Dyn/cm²) bei unter 45 °C, vorzugsweise bei unter 40 °C, am stärksten bevorzugt bei unter 35 °C bereitzustellen, wie in WO-A-98/11187 beschrieben.

[0123] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden die Tenside des gemischten Tensidsystems mit hohem Trübungspunkt und mit niedrigem Trübungspunkt getrennt, so dass entweder die Tenside mit dem hohen Trübungspunkt oder diejenigen mit dem niedrigen Trübungspunkt in einer ersten Matrix vorliegen und die jeweils anderen in einer zweiten Matrix vorliegen, wie in WO-A-98/11187 beschrieben. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann es sich bei der ersten Matrix um ein erstes Teilchen handeln und kann es sich bei der zweiten Matrix um ein zweites Teilchen handeln. Ein Tensid kann anhand eines beliebigen bekannten Verfahrens auf ein Teilchen aufgebracht werden, vorzugsweise wird das Tensid auf das Teilchen aufgesprüht. In einem bevorzugten Aspekt ist die erste Matrix der komprimierte Teil und die zweite Matrix der nichtkomprimierte Teil der Detergenstablette der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise liegt das Tensid mit dem niedrigen Trübungspunkt im komprimierten Teil vor, und das Tensid mit dem hohen Trübungspunkt liegt im nichtkomprimierten Teil der Detergenstablette der vorliegenden Erfindung vor.

Spülhilfsmittel

[0124] In einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst der nichtkomprimierte Teil ein Spülhilfsmittel. Unter Spülhilfsmittel versteht man eine Zusammensetzung, die in den Spülzyklus des Geschirrspülautomaten abgegeben wird, damit das Wasser besser abläuft und die Flecken- und Filmbildung auf dem Geschirr reduziert ist.

[0125] Die Spülhilfsmittel-Zusammensetzung zum diesbezüglichen Gebrauch kann beliebige der Bestandteile umfassen, die als Bestandteile von Spülhilfsmittel-Zusammensetzungen zu finden sind, beispielsweise nichtionische Tenside (oben beschrieben), hydrotrope Verbindungen, Lösungsmittel und eine Aziditätsquelle.

[0126] Geeignete hydrotrope Verbindungen schließen Natrium-, Kalium- und Ammoniumxyloisulfonate, -toluolsulfonate, -cumolsulfonate und Mischungen davon ein. Eine hydrotrope Verbindung ist in der Regel in einem Anteil von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Spülhilfsmittelzusammensetzung vorhanden.

[0127] Die Spülhilfsmittelzusammensetzung kann ein oder mehr Lösungsmittel in Anteilen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 25 Gew.-%, stärker bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Spülhilfsmittelzusammensetzung enthalten, insbesondere wenn sie in flüssiger Form oder in Gelform vorliegen. Geeignete Lösungsmittel zum diesbezüglichen Gebrauch schließen die organischen Lösungsmittel mit der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{HO})_n\text{H}$ ein, worin R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist. Vorzugsweise ist R eine Alkylgruppe, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, und n ist 1 oder 2. Besonders bevorzugte R-Gruppen sind n-Butyl oder Isobutyl. Bevorzugte Lösungsmittel dieser Art sind 1-n-Butoxypropan-2-ol (n=1); und 1-(2-n-Butoxy-1-methylethoxy)propan-2-ol (n=2) und Mischungen davon.

[0128] Andere Lösungsmittel, die hierin geeignet sind, schließen die wasserlöslichen CARBITOL-Lösungsmittel oder die wasserlöslichen CELLOSOLVE-Lösungsmittel ein. Wasserlösliche CARBITOL-Lösungsmittel sind Verbindungen der 2-(2-Alkoxyethoxy)ethanol-Klasse, worin die Alkoxy-Gruppe von Ethyl, Propyl oder Butyl abgeleitet ist; ein bevorzugtes wasserlösliches Carbitol ist 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, auch bekannt als Butylcarbitol. Wasserlösliche CELLOSOLVE-Lösungsmittel sind Verbindungen der 2-Alkoxyethoxyethanol-Klasse, wobei 2-Butoxyethoxyethanol bevorzugt ist.

[0129] Andere geeignete Lösungsmittel sind Benzylalkohol und Diole wie 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 2,2,4-Tri-methyl-1,3-pentandiol.

[0130] Die niedermolekularen, wasserlöslichen, flüssigen Polyethylenglycole sind ebenfalls geeignete Lösungsmittel zum diesbezüglichen Gebrauch.

[0131] Die Alkanmono- und -diol, insbesondere die C₁-C₆-Alkanmono- and -diol, sind zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet. Einwertige C₁-C₄-Alkohole (z. B.: Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und Mischungen davon) sind bevorzugt, wobei Ethanol besonders bevorzugt ist. Die zweiwertigen C₁-C₄-Alkohole, einschließlich Propylenglycol, sind ebenfalls bevorzugt.

[0132] Der pH der Spülhilfsmittelzusammensetzung liegt vorzugsweise unter 7. Der pH wird durch Aufnahme einer Aziditätsquelle, beispielsweise von anorganischen oder organischen Säuren, eingestellt, die beispielsweise Carboxylatsäuren (z. B. Citronensäure oder Bernsteinsäure), Polycarboxylatsäuren (z. B. Polyacrylsäure), Essigsäure, Borsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Weinsäure, Tartronsäure, Maleinsäure, Derivate und Mischungen davon einschließen. Eine bevorzugte Aziditätsquelle ist Citronensäure

[0133] Die Spülhilfsmittelzusammensetzung kann auch andere Bestandteile umfassen, wie Builder, Cobuilder und andere polymere Verbindungen (oben beschrieben), insbesondere Polyethylenglycol (PEG), Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylat (insbesondere die in US 5 240 632 beschriebenen), Polymethacrylat und Copolymer davon, Acrylnitril.

Verfahren

[0134] Wie oben beschrieben, werden die hierin beschriebenen Detergenstabletten durch separates Herstellen der Zusammensetzung der Endbehandlungszusätze und/oder Detergenzusammensetzungen, welche jeweils den komprimierten Teil und den nichtkomprimierten Teil bilden, und anschließendes Anbringen oder Befestigen der Zusammensetzung des nichtkomprimierten Teils an dem komprimierten Teil hergestellt.

[0135] Der komprimierte Teil umfasst mindestens einen, aber vorzugsweise mehr als einen Detergenbestandteil. Der komprimierte Teil wird durch Vormischen mindestens eines Detergenbestandteils, aber vorzugsweise einer Mischung aus Detergenbestandteilen und/oder optionalen Trägerbestandteilen, um eine Zusammensetzung zu bilden, hergestellt. Ein Vormischen wird in einem geeigneten Mischer, beispielsweise einem Trogmischer, einer Drehtrommel, einem Vertikalmischer oder einem Hochschermischer durchgeführt. Vorzugsweise werden teilchenförmige Bestandteile in einem Mischer, wie oben beschrieben, zusammengemischt, und flüssige Bestandteile werden auf die trockenen teilchenförmigen Bestandteile aufgebracht, beispielsweise durch direktes Aufsprühen der flüssigen Bestandteile auf die trockenen teilchenförmigen Bestandteilen. Die resultierende Zusammensetzung wird dann in einem Komprimierungsschritt mit irgendeiner bekannten geeigneten Vorrichtung zu einem komprimierten Teil geformt. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung mittels einer Tablettenpresse, worin die Tablette durch Komprimieren der Zusammensetzung zwischen einem oberen und einem unteren Stempel hergestellt wird, zu einem komprimierten Teil geformt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung in einen Stempelhohlraum einer Tablettenpresse gegeben und komprimiert, um mit einem Druck von vorzugsweise über 6,3 KN/cm², stärker bevorzugt über 9 KN/cm², am stärksten bevorzugt über 14,4 KN/cm² einen komprimierten Teil zu bilden.

[0136] Um eine bevorzugte Tablette der Erfindung zu bilden, worin der komprimierte Teil eine Mulde bereitstellt, die den nichtkomprimierten Teil aufnimmt, wird der komprimierte Teil unter Verwendung einer modifizierten Tablettenpresse, die modifizierte obere und/oder untere Stempel umfasst, hergestellt. Die oberen und unteren Stempel der modifizierten Tablettenpresse werden so modifiziert, dass der komprimierte Teil eine oder mehrere Vertiefungen aufweist, die eine Mulde oder Mulden bilden, in die der nichtkomprimierte Teil gegeben wird.

[0137] Der nichtkomprimierte Teil umfasst einen Endbehandlungszusatz, kann wahlweise aber auch einen oder mehrere Detergenbestandteile enthalten. Die Bestandteile des nichtkomprimierten Teils werden mit irgendeiner geeigneten bekannten Mischvorrichtung vorgemischt. Zusätzlich kann der nichtkomprimierte Teil wahlweise einen Träger umfassen, mit dem der Endbehandlungszusatz und die optionalen Detergenzusammensetzungen kombiniert werden. Der nichtkomprimierte Teil kann in fester oder fließfähiger Form hergestellt werden. Sobald sie hergestellt wurde, wird die Zusammensetzung zum komprimierten Teil gebracht. Der nichtkomprimierte Teil kann über manuelle Abgabe oder mittels einer Dosierdüse oder eines Extruders zu dem komprimierten Teil gebracht werden. Wenn der komprimierte Teil eine Mulde umfasst, wird der nichtkomprimierte Teil vorzugsweise unter Verwendung einer genauen Abgabevorrichtung, beispielsweise einer Dosierdüse, wie einer Differentialwaagen-Dosierschnecke, erhältlich von Optima, Deutschland, oder einem Extruder, in die

Mulde eingebracht.

[0138] Wenn der fließfähige, nichtkomprimierte Abschnitt in Teilchenform vorliegt, umfasst das Verfahren das Bringen eines fließfähigen, nichtkomprimierten Teils zu dem komprimierten Teil in einem Abgabeschritt und dann das Beschichten mindestens eines Teils des nichtkomprimierten Teils mit einer Überzugsschicht, so dass die Überzugsschicht bewirkt, dass der nichtkomprimierte Abschnitt im Wesentlichen an dem komprimierten Abschnitt befestigt wird.

[0139] Wenn der fließfähige, nichtkomprimierte Teil durch Härten an dem komprimierten Teil festgelegt wird, umfasst das Verfahren einen Abgabeschritt, in dem der fließfähige, nichtkomprimierte Teil zu dem komprimierten Teil gebracht wird, und einen anschließenden Konditionierungsschritt, worin der nichtkomprimierte Teil härtet. Solch ein Konditionierungsschritt kann Trocknen, Kühlen, Binden, Polymerisation usw. des nichtkomprimierten Teils umfassen, während dessen der nichtkomprimierte Teil fest, halbfest oder hoch viskos wird. Wärme kann in einem Trocknungsschritt angewendet werden. Wärme oder Bestrahlung können angewendet werden, um Polymerisation in einem Polymerisationsschritt zu bewirken.

[0140] Es wird auch in Betracht gezogen, dass der komprimierte Teil mit mehreren Mulden hergestellt werden kann. Die mehreren Mulden werden dann mit einem nichtkomprimierten Teil gefüllt. Es wird auch in Betracht gezogen, dass jede Mulde mit einem anderen nichtkomprimierten Teil gefüllt werden kann, oder alternativ kann jede Mulde mit mehreren unterschiedlichen nichtkomprimierten Teilen gefüllt werden.

Detergenzusammensetzungen

[0141] Der komprimierte Teil der hierin beschriebenen Detergenstabletten wird durch Komprimieren einer Zusammensetzung von mindestens einer Detergenzusammensetzung, aber vorzugsweise einer Mischung von Detergenzusammensetzungen hergestellt. Eine geeignete vorgemischte Zusammensetzung kann eine Reihe von verschiedenen reinigungsaktiven Bestandteilen einschließen, einschließlich Builder-Komponenten, Tensiden, Enzymen, Bleichmitteln (sowohl Sauerstoff freisetzenden als auch Chlor enthaltenden), Alkalinitätsquellen, Farbmitteln, Duftstoff, Kalkseifendispergiemitteln, organischen polymeren Verbindungen, einschließlich polymeren Farbstoffübertragungshemmern, Kristallisationsverzögerern, Cobuildern, Metallionensalzen, Enzymstabilisatoren, Korrosionsschutzmitteln, Schaumunterdrückern, Lösungsmitteln, Stoffweichmachern, optischen Aufhellern und hydrotropen Verbindungen.

[0142] Stark bevorzugte Detergenbestandteile des komprimierten Teils schließen eine Builderverbindung, ein Tensid, Enzym und Bleichmittel ein.

Builderverbindung

[0143] Die Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise eine Builderverbindung, die in der Regel in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung aktiver Detergenbestandteile vorhanden ist.

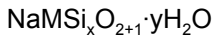
Wasserlösliche Builderverbindung

[0144] Geeignete wasserlösliche Builder umfassen die wasserlöslichen monomeren Polycarboxylate oder deren Säureformen, homo- oder copolymeren Polycarbonsäuren oder deren Salze, wobei die Polycarbonsäure mindestens zwei Carboxylreste, die durch nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, umfasst, Carbonate, Hydrogencarbonate, Borate, Phosphate und Mischungen der Vorstehenden.

[0145] Der Carboxylat- oder Polycarboxylat-Builder kann von monomerer oder oligomerer Art sein.

Partiell lösliche oder unlösliche Builderverbindung

[0146] Die Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung können eine teilweise lösliche oder unlösliche Builderverbindung enthalten. Teilweise lösliche und unlösliche Builderverbindungen sind besonders geeignet zur Verwendung in Tabletten, die zum Gebrauch in Wäschewaschverfahren hergestellt werden. Beispiele partiell wasserlöslicher Builder umfassen die kristallinen Schichtsilicate, wie in EP-A-0164514, DE-A-3417649 und DE-A-3742043 offenbart. Bevorzugt sind die kristallinen Natriumschichtsilicate der allgemeinen Formel



worin M Natrium oder Wasserstoff ist, x eine Zahl von 1,9 bis 4 ist und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Kristalline Natriumschichtsilicate dieser Art weisen vorzugsweise eine zweidimensionale „Flächen“-Struktur auf, wie eine sogenannte δ -Schichtstruktur, wie in EP 0 164514 und EP 0 293640 beschrieben.

[0147] Die am stärksten bevorzugte kristalline Natriumschichtsilicatverbindung weist die Formel $\ddot{\text{a}}\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ auf, bekannt als NaSKS-6 (Handelsname), erhältlich von Hoechst AG.

Tensid

[0148] Tenside sind bevorzugte reinigungsaktive Bestandteile der hierin beschriebenen Zusammensetzungen. Geeignete Tenside werden aus anionischen, kationischen, nichtionischen, ampholytischen und zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon ausgewählt. Produkte für Geschirrspülautomaten sollten geringschäumender Art sein, daher muss das Schäumen des Tensidsystems zum Gebrauch in Geschirrspülverfahren unterdrückt werden oder mehr bevorzugt geringschäumender, üblicherweise nichtionischer Art sein. Eine durch Tensidsysteme, die bei Wäschereinigungsmethoden verwendet werden, verursachte Schäumung muss nicht im gleichen Maße unterdrückt werden, wie dies für Geschirrspülvorgänge erforderlich ist. Das Tensid ist typischerweise in einem Anteil von 0,2 Gew.-% bis 30 Gew.-% vorhanden, mehr bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung aktiver Waschmittelbestandteile.

[0149] Eine typische Liste anionischer, nichtionischer, ampholytischer und zwitterionischer Klassen und Arten dieser Tenside ist in dem US-Patent 3,929,678, erteilt an Laughlin und Heuring am 30. Dezember 1975, aufgeführt. Eine Liste geeigneter kationischer Tenside ist in dem US-Patent 4,259,217, erteilt an Murphy am 31. März 1981, angegeben. Eine Auflistung von Tensiden, die in der Regel in Detergenzzusammensetzungen für Geschirrspülautomaten enthalten sind, ist beispielsweise in EP-A-0414 549 und den PCT-Anmeldungen Nr. WO 93/08876 und WO 93/08874 angegeben.

Wasserlösliches Sulfatsalz

[0150] Die Detergenstablette enthält wahlweise ein wasserlösliches Sulfatsalz. Gegebenenfalls ist das wasserlösliche Sulfatsalz in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% der Zusammensetzungen enthalten.

[0151] Das wasserlösliche Sulfatsalz kann im Wesentlichen jedes beliebige Salz von Sulfat mit jedem beliebigen Gegenkation sein. Bevorzugte Salze sind aus den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle ausgewählt, insbesondere Natriumsulfat.

Alkalimetallsilicat

[0152] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Alkalimetallsilicat ein wesentlicher Bestandteil der Detergenstablette. In anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Anwesenheit eines Alkalimetallsilicats optional. Ein bevorzugtes Alkalimetallsilicat ist ein Natriumsilicat mit einem Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 1,8 bis 3,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,4, am meisten bevorzugt 2,0. Natriumsilicat ist vorzugsweise in einer Menge von unter 20 Gew.-%, vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% SiO_2 vorhanden. Das Alkalimetallsilicat kann in Form des wasserfreien Salzes oder eines hydratisierten Salzes vorliegen.

[0153] Alkalimetallsilicat kann ebenfalls als ein Bestandteil eines Alkalinitätssystems vorhanden sein.

[0154] Das Alkalinitätssystem enthält vorzugsweise außerdem Natriummetasilicat, das in einer Menge von mindestens 0,4 Gew.-% SiO_2 vorhanden ist. Natriummetasilicat hat ein nominelles Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 1,0. Das Gewichtsverhältnis des Natriumsilicats zu dem Natriummetasilicat, gemessen als SiO_2 , ist vorzugsweise 50:1 bis 5:4, mehr bevorzugt 15:1 bis 2:1, am meisten bevorzugt 10:1 bis 5:2.

Farbmittel

[0155] Der Begriff „Farbmittel“, wie hierin verwendet, steht für jede Substanz, die Licht in bestimmten Wellenlängen aus dem sichtbaren Lichtspektrum absorbiert. Solche Farbmittel haben bei Zugabe zu einer Deter-

genszusammensetzung den Effekt, dass sie die sichtbare Farbe und damit auch das Aussehen der Detergenzusammensetzung verändern. Farbmittel können beispielsweise entweder Farbstoffe oder Pigmente sein. Vorzugsweise sind die Farbmittel in der Zusammensetzung, in der sie enthalten sind, stabil. In einer Zusammensetzung mit hohem pH-Wert ist das Farbmittel daher vorzugsweise basenbeständig, und in einer Zusammensetzung mit niedrigem pH-Wert ist das Farbmittel vorzugsweise säurebeständig.

[0156] Der komprimierte und/oder der nichtkomprimierte Teil können ein Farbmittel, eine Mischung aus Farbmitteln, gefärbte Teilchen oder eine Mischung aus gefärbten Teilchen enthalten, so dass der komprimierte Teil und der nichtkomprimierte Teil ein unterschiedliches Aussehen haben. Vorzugsweise umfasst entweder der komprimierte Teil oder der nichtkomprimierte Teil ein Farbmittel.

[0157] Wenn der nichtkomprimierte Teil zwei oder mehr Zusammensetzungen aus aktiven Detergensbestandteilen enthält, umfasst vorzugsweise eine der ersten und/oder zweiten anschließenden Zusammensetzungen ein Farbmittel. Wenn sowohl die erste als auch die zweite und/oder die anschließenden Zusammensetzungen ein Farbmittel enthalten, weisen die Farbmittel vorzugsweise ein unterschiedliches Aussehen auf.

[0158] Wenn vorhanden, umfasst die Überzugsschicht vorzugsweise ein Farbmittel. Wenn der komprimierte Teil und die Überzugsschicht ein Farbmittel umfassen, stellen die Farbmittel vorzugsweise einen unterschiedlichen visuellen Effekt bereit.

[0159] Beispiele geeigneter Farbstoffe schließen reaktive Farbstoffe, Direktfarbstoffe, Azo-Farbstoffe ein. Bevorzugte Farbstoffe schließen Phthalocyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Chinolin-Farbstoffe, Monoazo-, Disazo- und Polyazo-Farbstoffe ein. Mehr bevorzugte Farbstoffe schließen Anthrachinon-, Chinolin- und Monoazo-Farbstoffe ein. Zu bevorzugten Farbstoffen gehören SANDOLAN E-HRL 180 % (Handelsbezeichnung), SANDOLAN MILLING BLUE (Handelsbezeichnung), TURQUOISE ACID BLUE (Handelsbezeichnung) und SANDOLAN BRILLIANT GREEN (Handelsbezeichnung), alle erhältlich von Clariant, UK, HEXACOL QUINOLINE YELLOW (Handelsbezeichnung) und HEXACOL BRILLIANT BLUE (Handelsbezeichnung), beide erhältlich von Pointings, UK, ULTRA MARINE BLUE (Handelsbezeichnung), erhältlich von Holliday, oder LEVAFIX TURQUOISE BLUE EBA (Handelsbezeichnung), erhältlich von Bayer, USA.

[0160] Das Farbmittel kann anhand jedes geeigneten Verfahrens in den komprimierten und/oder nichtkomprimierten Teil aufgenommen werden. Geeignete Verfahren schließen das Mischen aller oder ausgewählter aktiver Detergensbestandteile mit einem Farbmittel in einer Trommel oder das Sprühen aller oder ausgewählter aktiver Detergensbestandteile mit dem Farbmittel in einer Drehtrommel ein.

[0161] Wenn Farbmittel als Bestandteil des komprimierten Teils vorhanden ist, ist es in einem Anteil von 0,001 % bis 1,5 %, vorzugsweise von 0,01 % bis 1,0 %, am stärksten bevorzugt von 0,1 % bis 0,3 % vorhanden. Wenn es als Bestandteil des nichtkomprimierten Teils vorhanden ist, liegt das Farbmittel im Allgemeinen in einem Anteil von 0,001 % bis 0,1 %, stärker bevorzugt von 0,005 % bis 0,05 %, am stärksten bevorzugt von 0,007 % bis 0,02 % vor. Wenn es als Bestandteil der Überzugsschicht vorhanden ist, ist Farbmittel in einem Anteil von 0,01 % bis 0,5 %, stärker bevorzugt von 0,02 % bis 0,1 %, am stärksten bevorzugt von 0,03 % bis 0,06 % vorhanden.

Korrosionsschutzmittelverbindung

[0162] Die Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung, die zum Gebrauch in Geschirrspülverfahren geeignet sind, können Korrosionsschutzmittel enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus organischen Silberbeschichtungsmitteln, insbesondere Paraffin, stickstoffhaltigen Korrosionsschutzmittelverbindungen und Mn(II)-Verbindungen, insbesondere Mn(II)-Salzen organischer Liganden.

Andere Korrosionsschutzmittelverbindungen

[0163] Andere geeignete zusätzliche Korrosionsschutzmittelverbindungen schließen Mercaptane und Dirole ein, insbesondere Mercaptane mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, einschließlich Laurylmercaptan, Thiophenol, Thionaphthol, Thionalid und Thioanthranol. Ebenfalls geeignet sind gesättigte oder ungesättigte C₁₀-C₂₀-Fettsäuren oder ihre Salze, insbesondere Aluminiumtristearat. Die C₁₂-C₂₀-Hydroxyfettsäuren oder ihre Salze sind ebenfalls geeignet. Phosphoniertes Octadecan und andere Antioxidationsmittel, wie beta-Hydroxytoluol (BHT), sind ebenfalls geeignet.

[0164] Copolymere aus Butadien und Maleinsäure, insbesondere diejenigen, die unter der Handelsreferenz

Nr. 07787 von Polyscience Inc. geliefert werden, haben sich als von besonderer Nützlichkeit als Korrosionsschutzmittelverbindungen erwiesen.

Kohlenwasserstofföle

[0165] Ein weiterer bevorzugter aktiver Detergensbestandteil zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist ein Kohlenwasserstofföl, in der Regel vorwiegend langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 20 bis 50; vorzugsweise sind Kohlenwasserstoffe gesättigt und/oder verzweigt; vorzugsweise Kohlenwasserstofföl, ausgewählt aus vorwiegend verzweigten C_{25-45} -Spezies mit einem Verhältnis von cyclischen zu nichtcyclischen Kohlenwasserstoffen von 1:10 bis 2:1, vorzugsweise von 1:5 bis 1.1. Ein Paraffinöl, das die oben aufgeführten Kennzeichen erfüllt und das ein Verhältnis von cyclischen zu nichtcyclischen Kohlenwasserstoffen von 32:68 aufweist, wird von Wintershall, Salzbergen, Deutschland, unter dem Handelsnamen WINOG 70 vertrieben.

Wasserlösliche Bismutverbindung

[0166] Die Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung, die zur Verwendung in Geschirrspülverfahren geeignet sind, können eine wasserlösliche Bismutverbindung enthalten, die vorzugsweise in einem Anteil von 0,005 Gew.-% bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Zusammensetzungen vorhanden ist.

[0167] Die wasserlösliche Bismutverbindung kann im Wesentlichen jedes Bismutsalz oder jeder Bismutkomplex mit im Wesentlichen jedem anorganischen oder organischen Gegenion sein. Bevorzugte anorganische Bismutsalze werden ausgewählt aus den Bismuttrihalogeniden, Bismutnitrat und Bismutphosphat. Bismutacetat und -citrat sind bevorzugte Salze mit einem organischen Gegenanion.

Enzymstabilisierendes System

[0168] Hierin bevorzugte enzymhaltige Zusammensetzungen können von 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 Gew.-% bis 8 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 6 Gew.-% ein enzymstabilisierendes System umfassen. Das Enzymstabilisierungssystem kann jedes Stabilisierungssystem sein, das mit dem reinigungswirksamen Enzym verträglich ist. Solche stabilisierenden Systeme können Calciumionen, Borsäure, Propylenglycol, kurzkettige Carbonsäure, Boronsäure, Chlorbleichmittelfänger und Mischungen davon umfassen. Solche stabilisierenden Systeme können auch reversible Enzyminhibitoren, wie reversible Proteaseinhibitoren, umfassen.

Kalkseifendispergiemittelverbindung

[0169] Die Zusammensetzungen aus aktiven Detergensbestandteilen können eine Kalkseifendispergiemittelverbindung, die vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzungen vorliegt, enthalten.

[0170] Ein Kalkseifendispergiemittel ist ein Material, das die Fällung von Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminalszen von Fettsäuren durch Calcium- oder Magnesiumionen verhindert. Bevorzugte Kalkseifendispergiemittelverbindungen sind in der PCT-Anmeldung Nr. WO93/08877 offenbart.

Schaumunterdrückungssystem

[0171] Die Waschmitteltabletten der vorliegenden Erfindung umfassen, wenn sie für die Verwendung in Maschinenwäschezusammensetzungen formuliert sind, vorzugsweise ein Schaumunterdrückungssystem, das in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

[0172] Geeignete Schaumunterdrückungssysteme zum diesbezüglichen Gebrauch können im Wesentlichen alle bekannten Schaum unterdrückenden Verbindungen umfassen, einschließlich beispielsweise Schaum unterdrückende Siliconverbindungen, Schaum unterdrückende 2-Alkyl- und Alkanolverbindungen. Bevorzugte Schaumunterdrückungssysteme und Schaum unterdrückende Verbindungen werden in der PCT-Anmeldung Nr. WO93/08876 und EP-A-705 324 offenbart.

Polymere Farbstoffübertragungshemmer

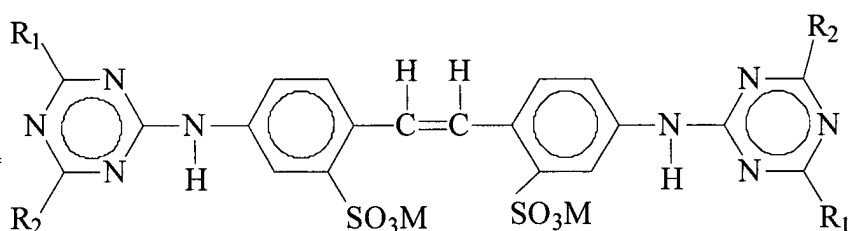
[0173] Die Detergenstabletten hierin können auch von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% polymere Farbstoffübertragungshemmer enthalten.

[0174] Die polymeren Farbstoffübertragungshemmer sind vorzugsweise aus Polyamin-N-oxid-Polymeren, Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Polyvinylpyrrolidon-Polymeren oder Kombinationen davon ausgewählt.

Optischer Aufheller

[0175] Die Detergenstabletten, die zur Verwendung in Wäschewaschverfahren, wie hierin beschrieben, geeignet sind, enthalten wahlweise auch von 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-% bestimmte Arten hydrophiler optischer Aufheller.

[0176] Hierin nützliche hydrophile optische Aufheller umfassen solche mit der Strukturformel:



wobei R_1 aus Anilin, N-2-Bishydroxyethyl und NH-2-Hydroxyethyl ausgewählt ist, R_2 aus N-2-Bishydroxyethyl, N-2-Hydroxyethyl-N-methylamin, Morphilin, Chlor und Amin ausgewählt ist und M ein salzbildendes Kation, wie Natrium oder Kalium, ist.

[0177] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilin ist, R_2 N-2-Bishydroxyethyl ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis[(4-anilin-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure und Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerart wird unter der Handelsbezeichnung Tinopal-UNPA-GX von der Ciba-Geigy Corporation vermarktet. Tinopal-UNPA-GX ist der bevorzugte hydrophile optische Aufheller, der in den Detergenzusammensetzungen hierin geeignet ist.

[0178] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilin ist, R_2 N-2-Hydroxyethyl-N-2-methylamino ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure-Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerart wird unter der Handelsbezeichnung Tinopal 5BM-GX von der Ciba-Geigy Corporation vermarktet.

[0179] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilin ist, R_2 Morphilin ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilin-6-morphilino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure-Natriumsalz. Diese spezielle Aufhellerart wird unter der Handelsbezeichnung Tinopal AMS-GX von der Ciba Geigy Corporation vermarktet.

Ton-Weichmachersystem

[0180] Die zum Gebrauch in Wäschereinigungsverfahren geeigneten Detergenstabletten können ein Ton-Weichmachersystem enthalten, das eine Tonmineralverbindung und wahlweise ein Tonflockungsmittel umfasst.

[0181] Die Tonmineralverbindung ist vorzugsweise eine Smectit-Tonerdeverbindung. Smectit-Tonerden sind in den US-Patenten Nr. 3,862,058, 3,948,790, 3,954,632 und 4,062,647 offenbart. Die europäischen Patente Nr. EP-A-299,575 und EP-A-313,146 auf den Namen von Procter and Gamble Company beschreiben geeignete organische, polymere Tonflockungsmittel.

Andere fakultative Inhaltsstoffe

[0182] Andere fakultative Inhaltsstoffe, die sich zur Aufnahme in die Zusammensetzungen der Erfindung eignen, umfassen Duftstoffe und Füllsalze, wobei Natriumsulfat ein bevorzugtes Füllsalz ist.

pH-Wert der Zusammensetzungen

[0183] Die Detergenstabletten der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise nicht so formuliert, dass sie einen übermäßig hohen pH aufweisen, vorzugsweise so, dass sie einen pH, gemessen als 1 %-ige Lösung in destilliertem Wasser, von 8,0 bis 12,5, stärker bevorzugt von 9,0 bis 11,8, am stärksten bevorzugt von 9,5 bis 11,5 aufweisen.

[0184] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die komprimierten und nichtkomprimierten Teile so formuliert, dass sie verschiedene pHs liefern. In der oben beschriebenen Spülhilfsmittelanwendung wird der komprimierte Teil so formuliert, dass er einen alkalischen pH liefert, während der nichtkomprimierte Teil so formuliert wird, dass er einen sauren pH von unter 7, vorzugsweise zwischen 0,5 und 6,5, am stärksten bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 liefert.

Maschinen-Geschirrspülverfahren

[0185] Es werden alle geeigneten Verfahren zum maschinellen Waschen oder Reinigen verschmutzten Geschirrs in Betracht gezogen. Ein bevorzugtes Maschinen-Geschirrspülverfahren umfasst die Behandlung beschmutzter Gegenstände, die aus Geschirr, Glaswaren, Silber, Metallgegenständen, Besteck und Mischungen davon ausgewählt sind, mit einer wässrigen Flüssigkeit, in der eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Detergenstablette aufgelöst oder dispergiert wurde. Unter einer wirksamen Menge der Detergenstablette werden 8 g bis 60 g Produkt verstanden, die in einer Waschlösung mit einem Volumen von 3 bis 10 Litern aufgelöst oder dispergiert werden, was die typischen Produktdosierungen und Waschlösungsvolumina sind, die in herkömmlichen maschinellen Geschirrspülverfahren verwendet werden. Vorzugsweise wiegen die Detergenstabletten 15 g bis 40 g, stärker bevorzugt 20 g bis 35 g.

Wäschewaschverfahren

[0186] Die Maschinen-Wäschewaschverfahren hierin umfassen üblicherweise die Behandlung beschmutzter fester Wäsche mit einer wässrigen Waschlösung in einer Waschmaschine, in der eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Waschmaschinen-Detergenstablettenzusammensetzung aufgelöst oder dispergiert wurde. Unter einer wirksamen Menge der Detergenstablettenzusammensetzung werden 40 g bis 300 g Produkt verstanden, die in einer Waschflotte mit einem Volumen von 5 bis 65 Litern aufgelöst oder dispergiert sind, wie es typische Produktdosierungen und Waschlösungsvolumina sind, die üblicherweise in herkömmlichen maschinellen Wäschewaschverfahren verwendet werden.

[0187] In einem bevorzugten Gebrauchsaspekt wird in dem Waschverfahren eine Abgabevorrichtung verwendet. Die Abgabevorrichtung wird mit dem Detergensprodukt gefüllt und wird verwendet, um das Produkt vor Beginn des Waschzyklus direkt in die Trommel der Waschmaschine zu geben. Ihre Volumenkapazität sollte so sein, dass sie ausreichend Detergensprodukt, wie normalerweise bei dem Waschverfahren verwendet würde, enthalten kann.

[0188] Sobald die Waschmaschine mit der Wäsche beladen wurde, wird die Abgabevorrichtung, welche das Waschmittelprodukt enthält, in die Trommel gegeben. Bei Beginn des Waschzyklus der Waschmaschine wird Wasser in die Trommel gegeben, und die Trommel dreht sich in bestimmten Zeitabständen. Die Abgabevorrichtung sollte so konstruiert sein, dass sie das trockene Detergensprodukt enthalten kann, jedoch dann auch die Abgabe dieses Produkts während des Waschzyklus aufgrund des Hin- und Herbewegens während der Drehung der Trommel und auch aufgrund des Kontakts mit der Waschflotte ermöglicht.

[0189] Damit die Freisetzung des Detergensprodukts während der Wäsche möglich ist, muss die Vorrichtung zahlreiche Öffnungen aufweisen, durch die das Produkt austreten kann. Als Alternative kann die Vorrichtung aus einem Material bestehen, das für Flüssigkeit durchlässig, für das feste Produkt jedoch undurchlässig ist, was die Abgabe des aufgelösten Produkts ermöglicht. Vorzugsweise wird das Detergensprodukt bei Beginn des Waschzyklus schnell abgegeben, wodurch es zu vorübergehenden lokalisierten hohen Konzentrationen des Produkts in der Trommel der Waschmaschine in dieser Phase des Waschzyklus kommt.

[0190] Bevorzugte Abgabevorrichtungen sind wiederverwendbar und so konstruiert, dass die Behälterintegrität sowohl im trockenen Zustand als auch während des Waschzyklus erhalten bleibt.

[0191] Alternativ kann die Abgabevorrichtung ein elastischer Behälter, wie ein Beutel oder ein Kissen, sein. Der Beutel kann von faserigem Aufbau sein und mit einem wasserundurchlässigen Schutzmaterial überzogen

sein, um den Inhalt zurückzuhalten, wie in der veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen Nr. 0018678 offenbart. Alternativ dazu kann er aus einem wasserunlöslichen synthetischen polymeren Material gebildet werden, das mit einer Randversiegelung oder einem -verschluss versehen ist, die bzw. der so ausgelegt ist, dass er in wässrigem Medium reißt, wie in den veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen Nr. 0011500, 0011501, 0011502, und 0011968 offenbart wird. Eine geeignete Form eines wasserlöslichen Verschlusses umfasst ein wasserlösliches Haftmittel, das entlang eines Randes eines aus einem wasserundurchlässigen Polymerfilm, wie Polyethylen oder Polypropylen, gebildeten Kissens aufgetragen wurde und diesen verschließt.

Beispiele

In den Beispielen verwendete Abkürzungen

[0192] In den Detergenzzusammensetzungen haben die abgekürzten Bestandteilkennungen folgende Bedeutungen:

STPP:	Natriumtripolyphosphat
Citrat:	Trinatriumcitratdihydrat
Hydrogencarbonat:	Natriumhydrogencarbonat
Citronensäure:	Wasserfreie Citronensäure
Carbonat:	Wasserfreies Natriumcarbonat
Silicat:	Amorphes Natriumsilicat (SiO_2 : Na_2O -Verhältnis = 1,6-3,2).
PB1:	Wasserfreies Natriumperboratmonohydrat
PB4:	Natriumperborattetrahydrat der nominalen Formel $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$
Nichtionisch:	Nichtionisches Tensid, gemischt ethoxylierter/propoxylierter C_{13} - C_{15} -Fettalkohol mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 3,8 und einem durchschnittlichen Propoxylierungsgrad von 4,5, verkauft unter dem Handelsnamen Plurafac von der BASF
TAED:	Tetraacetylethylendiamin
HEDP:	Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure
DETPMP:	Diethylentriaminpenta(methylen)phosphonat, vermarktet von Monsanto unter dem Handelsnamen Dequest 2060
PAAC:	Pentaaminacetat-Cobalt(III)-Salz
Paraffin:	Paraffinöl, unter dem Handelsnamen Winog 70 durch Wintershall vertrieben.
Protease:	Proteolytisches Enzym
Amylase:	Amylolytisches Enzym.
BTA:	Benzotriazol
PA30:	Polyacrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4.500
Sulfat:	Wasserfreies Natriumsulfat.
PEG 4000:	Polyethylenglycol, Molekulargewicht etwa 4000, erhältlich von Hoechst
PEG 8000:	Polyethylenglycol, Molekulargewicht etwa 8000, erhältlich von Hoechst
Zucker:	Haushaltssaccharose
Gelatine:	Gelatine Typ A, Bloomzahl 65, erhältlich von Sigma
Stärke:	modifizierte Carboxymethylcellulose, verkauft unter dem Handelsnamen Nimcel, erhältlich von Metcaserle
Dodecandisäure:	C12-Dicarbonsäure
Triacetin:	Glycerintriacetat, verkauft unter dem Handelsnamen, erhältlich von der Eastman Corporation
Thixatrol:	Rizinusölderivat, verkauft unter dem Handelsnamen Thixatrol, verkauft von Rheox
PVP:	Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von 300.000
PEO:	Polyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 45.000
pH:	Gemessen als 1-prozentige Lösung in destilliertem Wasser bei 20 °C.

[0193] In den folgenden Beispielen werden alle Anteile als Gew.-% des komprimierten Teils, des nichtkomprimierten Teils oder der Überzugsschicht angegeben:

Beispiel 1

[0194] Der komprimierte Teil wird durch Abgabe der Detergenbestandteilzusammensetzung in einen Stempelhohlraum einer modifizierten 12-Kopf-Rotationstablettenpresse und durch Komprimieren der Zusammensetzung bei einem Druck von 13 KN/cm² hergestellt. Die modifizierte Tablettenschleife liefert eine Tablette, worin der komprimierte Teil eine Mulde aufweist. Der nichtkomprimierte Teil wird in die Mulde des komprimierten Teils

gegossen. Für den Zweck der Beispiele A bis H umfasst der nichtkomprimierte Teil ein Geliermittel. Sobald der nichtkomprimierte Teil an den Hohlraum der Detergenstablette gegeben wurde, wird die Detergenstablette einem Konditionierungsschritt unterzogen, während dessen der nichtkomprimierte Teil aushärtet.

	A	B	C	D
Komprimierter Teil				
STPP	52,8	55,1	51,00	-
Citrat	-	-	-	26,4
Carbonat	15,4	14,0	14,00	-
Silicat	12,6	14,8	15,00	26,4
Protease	-	1,00	-	-
Amylase	0,95	0,75	0,75	0,60
PB1	12,6	12,50	12,5	1,56
PB4	-	-	-	6,92
Nichtionisch	1,65	1,50	2,00	1,50
PAAC	-	0,016	-	0,012
TAED	-	-	-	4,33

HEDP	-	-	-	0,67
DETPMP	-	-	-	0,65
Paraffin	-	0,50	0,50	0,42
BTA	-	0,30	0,30	0,24
PA30	-	-	-	3,20
Duftstoff	0,05	-	-	-
Sulfat	-	-	-	24,0
zu übrigen Teilen Sonstiges/Wasser				
Gewicht (g)	20,0	20,0	20,5	20,0

Nichtkomprimierter Teil				
Protease	12,8	-	10,0	4,5
N76D/S103A/V104I ¹	-	8,0	-	4,5
Amylase ²	-	13,0	-	5,0
Nichtionisches Tensid	30,0	22,0	5,0	8,5
Celluloseether ³	12,0	7,5	6,0	15,0
Dipropylenglycolbutylether	-	-	50,0	40,0
Glyceroltriacetat	34,0	34,0	-	-
Thixatrol ST [®]	-	-	5,0	7,0
Polyethylenglycol ⁴	4,0	2,0	-	-
Metasilicat	-	-	-	7,0
Silicat	-	10,0	-	-
Bleichmittel ⁵	-	-	-	-
Sonstiges/Wasser				
Gewicht (g)	3,5	3,0	3,5	3,0

	E	F	G	H
Komprimierter Teil				
STPP	50,0	38,2	54,1	

Citrat	-	-	-	26,4
Carbonat	18,4	15,0	14,0	
Silicat	10,0	10,1	14,8	26,4
Protease	-		1,00	-
Amylase	2,0	0,85	0,75	0,60
PB1	15,7	11,0	12,60	15,7
PB4	-	-	-	-
Nichtionisch	0,80	0,5	1,50	0,80
PAAC	-	0,008	0,016	-
TAED	1,30		-	1,30
HEDP	-	0,92	-	-
DETPMP	-	-	-	-
Paraffin	-	-	0,50	-
BTA	-	-	0,3	-
PA30	-	-	-	-
Duftstoff	0,2	0,2	-	0,2
Sulfat	10,6	22,0	-	10,6
zu übrigen Teilen Sonstiges/Wasser				
Gewicht (g)	25,0	30,0	20,0	25,0

Nichtkomprimierter Teil

Protease	-	4,0	-	-
N76D/S103A/V104I ¹	8,0	4,0	-	-
Amylase ²	-	13,0	-	-
Nichtionisches Tensid	15,0	0,5	10,0	2,0
Celluloseether ³	3,0	0,5	9,0	1,5
Dipropylenglycolbutylether	-	35,0	50,0	-
Glyceroltriacetat	44,0	-	-	38,0
Thixatrol ST [®]	4,0	-	5,00	4,0
Polyethylenglycol ⁴	-	3,0	-	-

Metasilicat	-	40,0	-	-
Silicat	26,0	-	-	28,0
Bleichmittel ⁵	-	-	5,0	25,0
Sonstiges/Wasser				
Gewicht (g)	5,0	5,0	2,5	4,0

¹ Wie in US 5,677,272 offenbart.

² Amylaseenzym, wie in der Novo Nordisk-Anmeldung WO-A-9623873 offenbart und von einer alkalophilen Bacillus-Spezies mit einer N-terminalen Sequenz: His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp erhalten.

³ ausgewählt aus Natriumcarboxymethylcellulose-, Methylcellulose-, Hydroxyethylcellulose- und Hydroxypropylcellulose- und gemischten Ethern, z. B. Hydroxypropylmethylcellulose-.

⁴ MG 4.000-8.000.

⁵ NaDCC, Natriumperborat oder Natriumpercarbonat.

Beispiel 2

[0195] Der komprimierte Teil wird durch Abgeben der Detergensbestandteilzusammensetzung in einen Stempelhohlraum einer modifizierten 12-Kopf-Rotationstablettenpresse und durch Komprimieren der Zusammensetzung bei einem Druck von 13 KN/cm² hergestellt. Die modifizierte Tablettenpresse liefert Tabletten, in denen der komprimierte Teil eine Mulde aufweist. Für die Zwecke der Beispiele I bis K liegt der nichtkomprimierte Teil in Teilchenform vor. Der nichtkomprimierte Teil wird dann in die Mulde des komprimierten Teils gegossen und mit einer Überzugsschicht beschichtet. Für die Zwecke der Beispiele L bis N umfasst der nichtkomprimierte Teil ein Bindemittel. Der nichtkomprimierte Teil wird in die Mulde des komprimierten Teils gegossen und dann einem Konditionierungsschritt unterzogen, während dessen der nichtkomprimierte Teil aushärtet.

	I	J	K	L	M	N
Komprimierter Teil						
STPP	55,10	52,0	50,00	55,10	52,0	52,80

Citrat	-	-	-	-	-	-
Carbonat	14,0	16,0	18,40	14,0	16,0	15,40
Silicat	14,80	15,0	10,00	14,80	15,0	12,60
Protease	-	-	-	-	-	1,0
Amylase	0,75	0,75	2,0	0,75	0,75	0,95
PB1	12,50	12,20	15,70	12,50	12,20	12,60
PB4	-	-	-	-	-	-
Nichtionisch	1,5	1,50	0,80	1,5	1,50	1,65
PAAC	0,016	0,016	-	0,016	0,016	0,012
TAED	-	-	1,30	-	-	-
HEDP	-	-	-	-	-	-
DETPMP	-	-	-	-	-	-
Paraffin	0,50	0,5	0,50	0,50	0,5	0,55
BTA	0,30	0,3	0,33	0,30	0,3	0,33
PA30	-	-	-	-	-	-
Duftstoff	-	-	0,20	-	-	0,05
Sulfat	-	2,00	10,68	-	2,00	-
zu übrigen Teilen Sonstiges/Wasser						
Gewicht (g)	20,0 g	20,0 g		20,0 g	22,0 g	20,0 g

Nichtkomprimierter Teil						
Protease	7,00	8,40	5,00	-	12,1	8,3
Amylase	6,80	5,00	9,30	15,00	12,4	10,00
Hydrogencarbonat	16,00	18,00	-	12,1	-	15,00
Citronensäure	12,30	15,00		10,00		12,50
PEG 4000	4,00	-	-	-	-	-
PEG 8000	-	5,50	-	-	-	-
PVP	-	-	-	8,00	-	-
PEO	-	-	-	2,00	-	-
Zucker	-	-	55,00	-	53,00	-

Gelatine	-	-	5,00	-	7,00	-
Stärke	-	-	10,00	-	-	-
Wasser	-	-	10,00	-	10,00	-
Triacetin	42,00	45,00	-	51,00	-	45,00
Thixatrol						5,00
Sonstiges/Rest						
Gewicht (g)	2,5 g	4,0 g	2,5 g	2,5 g	3 g	5,0 g

Überzugsschicht						
Dodecandisäure	90,00	82,00	-	-	-	-
Stärke	10,00	10,00	-	-	-	-
PEG	-	-	100	-	-	-
Gewicht (g)	1,00	1,00	0,5	-	-	-
Gesamtgewicht (g) der Tablette	23,5 g	25 g	23,0 g	22,5 g	25 g	25 g

Patentansprüche

1. Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, worin:
(a) der komprimierte Teil eine vorbereitete Vertiefung oder Mulde umfasst und sich, gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, bezogen auf das Gewicht schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
(b) der nichtkomprimierte Teil einen Ausrüstungszusatz umfasst und zumindest teilweise in der Mulde zurückgehalten wird.

2. Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, welcher einen Ausrüstungszusatz umfasst, wobei der nichtkomprimierte Teil sich, gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, bezogen auf das Gewicht schneller auflöst als der komprimierte Teil, und worin die Dichte des nichtkomprimierten Teils mindestens $0,2 \text{ g/cm}^3$ geringer ist als die Dichte des komprimierten Teils.

3. Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, worin:
a) der komprimierte Teil sich, gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, bezogen auf das Gewicht schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
b) der nichtkomprimierte Teil einen Ausrüstungszusatz umfasst und frei von Metasilicaten ist.

4. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der Ausrüstungszusatz ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus organischer polymerer Verbindung, Co-Builder, Enzym, Sauerstoff freisetzendem Bleichmittel, Bleichmittelvorläufer oder -katalysator, Tensid, Kristallisationsverzögerer, Bleichmittel zersetzendem Mittel.

5. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin mindestens 60 % des komprimierten Teils sich innerhalb von 12 Minuten in deionisiertem Wasser bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ auflösen.

6. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin mindestens 80 % des komprimierten Teils sich innerhalb von 12 Minuten in deionisiertem Wasser bei 50 °C auflösen.
7. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin weniger als 40 % des nichtkomprimierten Teils sich innerhalb von 12 Minuten in deionisiertem Wasser bei 50 °C auflösen.
8. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin weniger als 20 % des nichtkomprimierten Teils sich innerhalb von 12 Minuten in deionisiertem Wasser bei 50 °C auflösen.
9. Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der nichtkomprimierte Teil sich auflösen beginnt, nachdem sich im Wesentlichen der ganze komprimierte Teil aufgelöst hat.
10. Verwendung einer Detergenstablette nach einem der vorangehenden Ansprüche in einer Waschmaschine mit einem Waschzyklus, worin sich mindestens 60 % des komprimierten Teils innerhalb der ersten 12 Minuten des Waschzyklus auflösen und nicht mehr als 40 % des nichtkomprimierten Teils sich im Waschzyklus auflösen.
11. Detergenstablette, die einen komprimierten Teil und einen nichtkomprimierten Teil umfasst, worin:
 - a) der komprimierte Teil sich, gemessen anhand des hierin beschriebenen SOTAX-Auflösungstestverfahrens, bezogen auf das Gewicht schneller auflöst als der nichtkomprimierte Teil; und
 - b) der nichtkomprimierte Teil einen Ausrüstungszusatz umfasst, bei dem es sich um einen Stoffweichmacher oder ein Spülhilfsmittel handelt.
12. Detergenstablette nach Anspruch 11, worin der Stoffweichmacher ein kationisches Stoffweichmachungsmittel ist.
13. Detergenstablette nach Anspruch 11, worin das Spülhilfsmittel ein nichtionisches Tensid umfasst.
14. Verfahren zum Waschen von Wäsche, welches das Behandeln von verschmutzter Wäsche mit einer wässrigen Waschlösung in einer Waschmaschine umfasst, in der eine Detergenstablette nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 11 oder 12 gelöst oder verteilt ist.
15. Verfahren nach Anspruch 14, worin der Ausrüstungszusatz ein Stoffweichmacher ist und worin der Stoffweichmacher in den Spülzyklus der Waschmaschine abgegeben wird, nachdem die Kleidung gewaschen wurde, und den Stoff weich macht.
16. Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen in einer Geschirrspülmaschine, welches das Behandeln der verschmutzten Gegenstände mit einer wässrigen Flüssigkeit in einer Geschirrspülmaschine umfasst, in der eine Detergenstablette nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 11 oder 13 gelöst oder verteilt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen