

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00, 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/00581</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Januar 2000 (06.01.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04195</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 28 579.5 26. Juni 1998 (26.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Kuthsweg 31, D-40231 Düsseldorf (DE). PAATZ, Kathleen [DE/DE]; Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE). LARSON, Bernd [DE/DE]; Im Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DETERGENT SHAPED BODIES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPERN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing detergent shaped bodies, especially for washing textiles in a household washing machine, containing a surface active agent granulate which has been fitted with a solid coating consisting of fine particle solid components before being mixed with other preparation constituents and before being compacted.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere für die Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine, die ein Tensidgranulat enthalten, welches vor dem Abmischen mit weiteren Aufbereitungskomponenten und dem Verpressen ein Feststoffcoating mit feinteiligen Feststoffkomponenten erhalten hat.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

”Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern”

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften besitzen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern für die Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine, die kurz als Waschmitteltabletten bezeichnet werden.

Handelsübliche Wasch- und Reinigungsmittel werden heutzutage in Form von Flüssigprodukten oder Feststoffen angeboten. Bei der letzteren Angebotsform unterscheidet man herkömmliche Pulver oder Konzentrate, die beispielsweise durch Granulation oder Extrusion erhältlich sind. Gegenüber den herkömmlichen Pulvern weisen konzentrierte Wasch- und Reinigungsmittel den Vorteil auf, daß ein verringerter Verpackungsaufwand betrieben werden muß und pro Waschgang mengenmäßig weniger dosiert werden muß. Auch werden durch die verringerten Packungsgrößen die Transport- und Lagerkosten verringert. Die höchstkonzentrierte Form, in der Wasch- und Reinigungsmittel gegenwärtig in einigen Ländern im Markt angeboten werden, sind verpreßte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Während Wasserenthärter und maschinelle Geschirrspülmittel in dieser Angebotsform weit verbreitet sind, tauchen bei Textilwaschmitteln vielfältige Probleme auf, die einer weiten Verbreitung und Verbraucherakzeptanz bislang entgegenstehen. Aufgrund der deutlich höheren Tensidgehalte werden die üblicherweise bei der Angebotsform des Formkörpers auftretenden Probleme noch potenziert. Besonders problematisch sind Waschmitteltabletten, welche alkoxylierte nichtionische Tenside enthalten, da diese Tensidklasse sich negativ auf die Löslichkeit der Tabletten auswirkt – andererseits sind gerade diese Tenside wegen ihres hohen Waschvermögen ausdrücklich erwünscht.

Insbesondere die Dichotomie zwischen einem genügen harten Formkörper und einer hinreichend schnellen Zerfallszeit ist dabei ein zentrales Problem. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

Zur Lösung dieses Problems existieren im Stand der Technik vielfältige Ansätze. Neben dem Einsatz spezieller Inhaltsstoffe, die die Desintegration fördern sollen, werden auch die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe sowie das Absieben der zu verpressenden Vorgemische vorgeschlagen.

So offenbart die **EP-A-0 466 484** (Unilever) Waschmitteltabletten, bei denen das zu verpressende Vorgemisch Teilchengrößen zwischen 200 und 1200 μm aufweist, wobei Ober- und Untergrenze der Teilchengrößen um nicht mehr als 700 μm differieren. Über die Oberflächenbehandlung einzelner Inhaltsstoffe wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Auch die **EP-A-0 522 766** (Unilever) betrifft Formkörper aus einer kompaktierten, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Tenside, Builder und Desintegrationshilfsmittel (beispielsweise auf Cellulosebasis), wobei zumindest ein Teil der Partikel mit dem Desintegrationsmittel beschichtet ist, das sowohl Binder- als auch Desintegrationswirkung beim Auflösen der Formkörper in Wasser zeigt. Diese Schrift weist auch auf die generelle Schwierigkeit hin, Formkörper mit adäquater Stabilität bei gleichzeitig guter Löslichkeit herzustellen. Die Teilchengröße im zu verpressenden Gemisch soll dabei oberhalb von 200 μm liegen, wobei Ober- und Untergrenze der einzelnen Teilchengrößen um nicht mehr als 700 μm voneinander abweichen sollen.

Die DE 40 10 533 (Henkel KGaA) offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Preßlingen aus vorverdichteten Granulaten. Hierbei werden die in einer ersten Arbeitsstufe durch Strangpressen und Zerteilen hergestellten Granulate gegebenenfalls mit weiteren Inhalts- und Hilfsstoffen vermischt und tablettiert. Der Anteil des vorverdichteten Granulats an den Preßlingen beträgt in dieser Schrift bis zu 100%. Eine Vorbehandlung der optional eingesetzten Zumischkomponenten wird nicht offenbart.

Die nach den genannten Dokumenten hergestellten Waschmitteltabletten weisen zwar eine ausreichende Härte auf, haben aber Zerfallsgeschwindigkeiten, die eine Dosierung über eine Einspülkammer einer Haushaltswaschmaschine nicht ermöglichen. In den zitierten Schriften des Standes der Technik werden Auflösezeiten von unter 10 Minuten und Rückstandswerte unter 50 % als gut bezeichnet, wobei solche Werte für den Einsatz von Waschmitteltabletten über die Einspülkammer völlig unzureichend sind.

Ein weiterer Nachteil der nach dem Stand der Technik hergestellten Formkörper liegt in deren mangelnder Resistenz gegenüber schockartig auftretenden Belastungen. Gegenüber Druck, der langsam steigend auf sie einwirkt, sind die Tabletten hinreichend stabil, während sie beispielsweise beim Fall auf harten Untergrund zerbersten. Beim Fall oder beim Transport der Tabletten können auch Kantenbrucherscheinungen auftreten, gegen die die herkömmlichen Tabletten nicht ausreichend stabil sind. Zusätzlich haben übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper den Nachteil, daß sie bei Lagerung nachhärten bzw. zerfließen, so daß sie vor der Umgebungsluft geschützt werden müssen, was üblicherweise durch eine Einzelverpackung realisiert wird.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bereitzustellen, das es ermöglicht, Formkörper herzustellen, die frei von den genannten Nachteilen sind. Es sollen dabei auf einfache und höchst reproduzierbare Weise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden können, die eine hohe Härte aufweisen, sich durch eine schnelle Auflösengeschwindigkeit auszeichnen und auch über die Einspülkammer von Haushaltswaschma-

schinen einsetzbar sind. Dabei soll sich die Härte nicht nur auf eine hohe diametrale Bruchspannung beschränken, sondern auch bei Transport (Reibe-/Schüttelbelastung) und Fall die Stabilität der Formkörper gewährleisten.

Außerdem sollen die nach dem bereitzustellenden Verfahren hergestellten Formkörper auch bei offener Lagerung keine Veränderung ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils erfahren, so daß auf eine luftdichte Verpackung einzelner Tabletten verzichtet werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit den genannten Vorteilen herstellen lassen, wenn man Vormische verpreßt, die aus einem tensidhaltigen Granulat, welches mit einem Feststoffcoating versehen ist, sowie weiteren Aufbereitungskomponenten bestehen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, umfassend die Schritte

- a) Herstellung eines tensidhaltigen Granulats
- b) Zugabe einer feinteiligen Feststoffkomponente und Ausbildung eines Feststoffcoatings
- c) Abmischen mit weiteren Aufbereitungskomponenten
- d) Verpressen zu Formkörpern.

Die Herstellung tensidhaltiger Granulate [Schritt a)] ist im Stand der Technik breit beschrieben. Neben den herkömmlichen Granulier- und Agglomerationsverfahren, die in den unterschiedlichsten Mischgranulatoren und Mischagglomeratoren durchgeführt werden können, sind beispielsweise auch Preßagglomerationsverfahren einsetzbar.

Die Granulierung kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, die in der Pharmazie gängigen Verrunder zu verwenden. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 20 Sekunden.

Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Granulierung geeignet. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich[®]-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi[®] Flexomix, die Fukae[®] FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige[®] FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais[®]-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Die Verweilzeiten der Granulate in den Mixern liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden, wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mixers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft. Bevorzugt betragen die Verweilzeiten der Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden.

Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das tensidhaltige Granulat unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt zur Herstellung des tensidhaltige Granulats eingesetzte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das tensidhaltige Granulat vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines

rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strang-schnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,8 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 1,0 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Pressen oder im Bextruder durchgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Herstellverfahren für das tensidhaltige Granulat mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das tensidhaltige Granulat gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen oder einzelne Pellets erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Granulate bzw. Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergütet, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Herstellung des tensidhaltigen Granulats mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird das tensidhaltige Granulat auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelltpressen wird das tensidhaltige Granulat unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 38 16 842** (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen.

Die tensidhaltigen Granulate enthalten neben Füll- und Trägerstoffen sowie optional einzusetzenden Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln und zusätzlichen Granulierhilfsmitteln Tenside. Diese grenzflächenaktive Substanzen stammen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt wer-

den und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

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

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Tensidgranulate als Verfahrensendprodukte des Zwischenschritts a) bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf das Granulat, enthalten.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den Verfahrensendprodukten des Zwischenschritts a) zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Tensidgranulate weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt d) hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthalten

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen

nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die Verfahrensendprodukte des Zwischenschritts a) können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

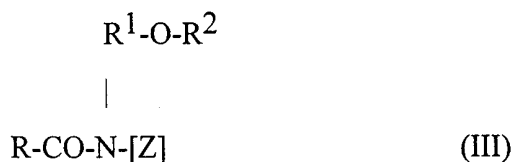
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Unabhängig davon, ob anionische oder nichtionische Tenside oder Mischungen aus diesen Tensidklassen sowie gegebenenfalls amphotere oder kationische Tenside im Tensidgranulat eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Tensidgehalt des in Schritt a) hergestellten tensidhaltigen Granulats 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, beträgt.

Das Tensidgranulat kann in den Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern in variierenden Mengen eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Verfahren, in denen der Anteil des tensidhaltigen Granulats an den Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 85 Gew.-% und insbesondere 55 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, beträgt, sind dabei bevorzugt.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, die tensidhaltigen Granulate in Schritt a) in einem Mischer/Granulator herzustellen. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß das aufzubringende Feststoffcoating in den gleichen Apparat eingebracht werden kann. Auf diese Weise wird für die Verfahrensschritte a) und b) lediglich ein Mischer/Granulator benötigt. So sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Schritte a) und b) in einem (im Sinne von ein- und demselben) Mischer/Granulator durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind Verfahren, bei denen die Verfahrensschritte a) und b) in einem langsamlaufenden Mischer, z.B. einem Lödige-Pflugscharmischer, bei Umlaufgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge von 80 bis 300 U/min durchgeführt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, diesen Mischer in zwei Kammern aufzuteilen. In der größeren Kammer erfolgt die Granulation, während in der kleineren Kammer die Abpuderung des Granulats erfolgt. Weiterhin kann in einem kontinuierlich betriebenen Lödige-Pflugscharmischer die Granulation über die Verweilzeit des Pulvers so gesteuert werden, daß neben den Granulaten mindestens 3 Gew.-% feinteiliger Komponenten im Austrag vorliegen. Diese feinteiligen Komponenten können in einen nachgeschalteten schnelllaufenden Mischer, vorzugsweise einem Schugi-Mischer, oberflächlich auf die gebildeten Granulate aufgebracht werden. Zusätzlich können in diesem zweiten Mischer Flüssigkeiten eingedüst werden, um den Effekt des Feststoffcoatings mit einem zusätzlichen Coating zu verstärken. Zusätzliche Coatingmaterialien sind dabei vorzugsweise Polymer- oder Wasserglaslösungen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Lödige-Mischer batchweise zu betreiben, wobei die feinteiligen Komponenten getrennt am Ende der Granulation zugegeben werden. Der Mischerinhalt kann dann in ein Zwischenlager oder auf ein Transportband abgelassen werden, von wo aus die nachgeschalteten Anlagenteile (Wirbelschichttrockner, Sieb, Mühle etc.) kontinuierlich weiterbetrieben werden.

Die feinteilige Feststoffkomponente, die in Verfahrensschritt b) das Feststoffcoating auf den in Schritt a) gebildeten tensidhaltigen Granulaten ausbildet, kann aus den unter-

schiedlichsten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln bestehen. Der Begriff "feinteilig" charakterisiert im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Teilchengrößen unter 150 µm. Unabhängig von der chemischen Natur der eingesetzten feinteiligen Feststoffkomponente weist diese im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt Teilchengrößen unterhalb 100 µm, vorzugsweise unterhalb 50 µm, besonders bevorzugt unterhalb 20 µm und insbesondere unterhalb 10 µm auf.

Wie bereits erwähnt, können als feinteilige Feststoffkomponenten in Schritt b) sämtliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, sofern sie den Bedingungen an die Feinteiligkeit genügen. Neben Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Polymeren, Füllsalzen usw. haben sich für den Verfahrensschritt b) als feinteilige Feststoffkomponente insbesondere Gerüststoffe bewährt, wobei als feinteilige Feststoffkomponente ein Gerüststoff aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, der amorphen oder kristallinen Alkalisilikate und/oder der Alkalialuminosilikate bevorzugt eingesetzt wird. Desweiteren sind Kieselsäuren, wie beispielsweise Fällungs- oder pyrogene Kieselsäuren, als feinteilige Feststoffkomponenten bevorzugt.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate. Der Einsatz der Gerüststoffe kann dabei sowohl als feinteilige Feststoffkomponente für den Verfahrensschritt b) als auch als Zumischkomponente im nachfolgenden Verfahrensschritt c) erfolgen.

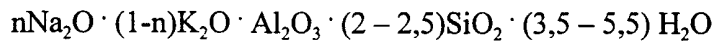
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung

EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise ein Zeolith vom A-, P-, X- oder Y-Typ. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im

Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpresenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Builder-substanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Die Einsatzmengen der feinteiligen Feststoffkomponente liegt bevorzugt bei Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 6,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das in Schritt a) gebildete tensidhaltige Granulat.

Im Verfahrensschritt c) wird das mit einem Feststoffcoating versehene Tensidgranulat mit weiteren Aufbereitungskomponenten zu einem Vorgemisch vermischt, das anschließend zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden kann. Das zu verpressende Vorgemisch kann dabei als Aufbereitungskomponenten außer den bereits genannten Inhaltsstoffen weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die

nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren für die späteren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht aufweist, das dem üblicher Kompaktwaschmittel nahe kommt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure,

Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Iso-nonanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%,

jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol

und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Weichmacher an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt in Verfahrensschritt d) durch Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung

bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an

einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Auf-

bau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein

Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

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

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann

aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

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

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Beispiele:

Durch Sprühtrocknung wurde ein tensidhaltiges Turmpulver hergestellt, das als Basis für ein tensidhaltiges Granulat verwendet wurde. Das Turmpulver wurde mit weiteren Komponenten (Zeolith, Fettalkoholsulfat, NaOH, Aniontensid, Niotensid, Silikat, Polymer) in einem 50-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige granuliert {Verfahrensschritt a)}, wobei für das erfindungsgemäße Beispiel E im Anschluß an die Granulation eine Zugabe von Zeolith A der Teilchengröße $< 10 \mu\text{m}$ erfolgte {Verfahrensschritt b)}. Die Zugabe von feinteiligem Zeolith und damit ein Feststoffcoating des tensidhaltigen Granulats unterblieb beim Vergleichsbeispiel V. Im Anschluß an die Granulation wurden die Granulate in einer Wirbelschichtapparatur der Firma Glatt bei einer Zulufttemperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden Feinanteile $< 0,6 \text{ mm}$ und Grobkornanteile $> 1,6 \text{ mm}$ abgeseibt. Zur Bestimmung des Wassergehalts der Granulate wurden jeweils 2 g des Granulats 10 Minuten bei 130°C auf einem Gerät Typ MA 30 der Firma Sartorius aufgeheizt und der Trocknungsverlust gravimetrisch bestimmt. Die Tensidgranulate E bzw. V wurden dann mit weiteren Komponenten zu einem preßfähigen Vorgemisch aufbereitet, wonach in einer Korsch-Exzenterpresse die Verpressung zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) erfolgte. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils zwei Serien von Formkörpern erhalten wurden (E1 und E2 bzw. V1 und V2), die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die Zusammensetzung des sprühgetrockneten Turmpulvers zeigt Tabelle 1, die Zusammensetzungen der Tensidgranulate sowie die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigen die Tabellen 2 und 3.

Tabelle 1: Zusammensetzung des sprühgetrockneten Turmpulvers [Gew.-%]

C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	26,0
Seife	4,0
Natriumcarbonat	43,0
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	7,5
Natriumsilikat	12,0
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	2,0
NaOH, wasserfreie Aktivsubstanz	1,5
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2: Zusammensetzung der Granulationsansätze [Gew.-%] Gesamtmenge der Ansätze: jeweils 10 kg

	E	*	V	*
Turmpulver (Tabelle 1)	42,0	1	42,0	1
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	6,0	1	6,0	1
Wessalith® P (Zeolith A)	26,0	1	31,0	1
NaOH, 50 %ig in Wasser	2,1	2	2,1	2
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,5	3	5,5	3
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	8,4	3	8,4	3
Natriumsilikatlösung, 35 %ig in Wasser	2,0	4	2,0	4
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer **	3,0	4	3,0	4
Wessalith® P (Zeolith A), 10 µm (Feststoffcoating)	5,0	5	-	-
Wassergehalt des Granulats (%)	8,5		8,7	

* Reihenfolge

** 40 %ig in Wasser

Tabelle 3: Zusammensetzung der Vorgemische [Gew.-%]:

Tensidgranulat (Tabelle 2)	61,75
Natriumperborat-Monohydrat	17,4
TAED	7,3
Schauminhibitor	3,5
Polyacrylat	1,1
Enzyme	2,5
Parfüm	0,45
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose)	5,0

Die Härte der Tabletten wurde nach zwei Tagen Lagerung durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 4:

Tabelle 4: Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	E1	V1	E2	V2
Tablettenhärte	39 N	41 N	53 N	48 N
Tablettenzerfall	7 sec	25 sec	14 sec	28 sec

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise lassen sich folglich Waschmitteltabletten herstellen, die bei vergleichbarer Härte deutlich schneller zerfallen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, umfassend die Schritte
 - a) Herstellung eines tensidhaltigen Granulats
 - b) Zugabe einer feinteiligen Feststoffkomponente und Ausbildung eines Feststoffcoatings
 - c) Abmischen mit weiteren Aufbereitungskomponenten
 - d) Verpressen zu Formkörpern.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte a) und b) in einem Mischer/Granulator durchgeführt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteilige Feststoffkomponente in Schritt b) Teilchengrößen unterhalb 100 µm, vorzugsweise unterhalb 50 µm, besonders bevorzugt unterhalb 20 µm und insbesondere unterhalb 10 µm aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Feststoffkomponente ein Gerüststoff aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, der amorphen oder kristallinen Alkalisilikate, der Alkalialuminosilikate und/oder der Kieselsäuren eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteilige Feststoffkomponente ein Zeolith, insbesondere ein Zeolith vom A-, P-, X- oder Y-Typ, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteilige Feststoffkomponente in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 6,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das tensidhaltige Granulat, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensschritte a) und b) in einem langsamlaufenden Mischer bei Umlaufgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge von 80 bis 300 U/min durchgeführt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Tensidgehalt des tensidhaltigen Granulats 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des tensidhaltigen Granulats an den Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 85 Gew.-% und insbesondere 55 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Vorgemisch aus tensidhaltigem Granulat und Aufbereitungskomponenten ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Vorgemisch weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/04195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/00 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 355 626 A (HENKEL KGAA) 28 February 1990 (1990-02-28) claim 1; examples ---	1, 4, 5, 8, 10, 11 3, 6, 9
A	EP 0 405 884 A (PROCTER & GAMBLE) 2 January 1991 (1991-01-02) page 7, line 26 - line 57; example I ---	1-9, 11
A	EP 0 522 766 A (UNILEVER) 13 January 1993 (1993-01-13) cited in the application examples -----	1, 2, 7-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 13 September 1999	Date of mailing of the international search report 20/09/1999
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Saunders, T
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0355626 A	28-02-1990	DE 3827895 A	22-02-1990
		DK 26991 A	15-02-1991
		WO 9002165 A	08-03-1990
		EP 0429515 A	05-06-1991
EP 0405884 A	02-01-1991	US 5000978 A	19-03-1991
		AU 5796790 A	03-01-1991
		CA 2018982 A, C	29-12-1990
		CN 1048885 A, B	30-01-1991
		DE 69004498 D	16-12-1993
		DE 69004498 T	26-05-1994
		JP 2708613 B	04-02-1998
		JP 3137200 A	11-06-1991
		MX 170378 B	18-08-1993
		PH 26769 A	28-09-1992
		PT 94508 A	08-02-1991
		TR 25579 A	01-07-1993
		EP 0522766 A	13-01-1993
AU 1937592 A	07-01-1993		
CA 2072766 A	02-01-1993		
DE 69220147 D	10-07-1997		
DE 69220147 T	18-09-1997		
ES 2103891 T	01-10-1997		
JP 5186800 A	27-07-1993		
KR 9513227 B	26-10-1995		
US 5407594 A	18-04-1995		
ZA 9204891 A	03-01-1994		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 99/04195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C11D17/00 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A A A	EP 0 355 626 A (HENKEL KGAA) 28. Februar 1990 (1990-02-28) Anspruch 1; Beispiele --- EP 0 405 884 A (PROCTER & GAMBLE) 2. Januar 1991 (1991-01-02) Seite 7, Zeile 26 - Zeile 57; Beispiel I --- EP 0 522 766 A (UNILEVER) 13. Januar 1993 (1993-01-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1, 4, 5, 8, 10, 11 3, 6, 9 1-9, 11 1, 2, 7-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC/EP 99/04195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0355626 A	28-02-1990	DE 3827895 A	22-02-1990
		DK 26991 A	15-02-1991
		WO 9002165 A	08-03-1990
		EP 0429515 A	05-06-1991
EP 0405884 A	02-01-1991	US 5000978 A	19-03-1991
		AU 5796790 A	03-01-1991
		CA 2018982 A,C	29-12-1990
		CN 1048885 A,B	30-01-1991
		DE 69004498 D	16-12-1993
		DE 69004498 T	26-05-1994
		JP 2708613 B	04-02-1998
		JP 3137200 A	11-06-1991
		MX 170378 B	18-08-1993
		PH 26769 A	28-09-1992
		PT 94508 A	08-02-1991
		TR 25579 A	01-07-1993
		EP 0522766 A	13-01-1993
AU 1937592 A	07-01-1993		
CA 2072766 A	02-01-1993		
DE 69220147 D	10-07-1997		
DE 69220147 T	18-09-1997		
ES 2103891 T	01-10-1997		
JP 5186800 A	27-07-1993		
KR 9513227 B	26-10-1995		
US 5407594 A	18-04-1995		
ZA 9204891 A	03-01-1994		