

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 155 111 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.10.2005 Patentblatt 2005/40

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 17/06,
C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **00916837.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/001241

(22) Anmeldetag: **16.02.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/050548 (31.08.2000 Gazette 2000/35)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SCHNELL ZERFALLENDER WASCH- UND
REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER**

METHOD FOR PRODUCING RAPIDLY DISINTEGRATING WASHING AND CLEANING AGENT
SHAPED BODIES

PROCEDE DE PRODUCTION DE CORPS MOULES DE PRODUITS DE LAVAGE ET DE
NETTOYAGE DE DEGRADATION RAPIDE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **25.02.1999 DE 19908025**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.2001 Patentblatt 2001/47

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **LIETZMANN, Andreas**
D-45127 Essen (DE)
• **BÖCKER, Monika**
D-42799 Leichlingen (DE)
• **BLASEY, Gerhard**
D-40599 Düsseldorf (DE)
• **JUNG, Dieter**
D-40723 Hilden (DE)
• **SEMRAU, Markus**
D-24644 Timmaspe (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 863 200 WO-A-98/46719

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).

EP 1 155 111 B1

Beschreibung

[0001] 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.

[0002] 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 reduziert. 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 neaktiv auf die Löslichkeit der Tabletten auswirkt - andererseits sind gerade diese Tenside wegen ihres hohen Waschvermögens ausdrücklich erwünscht.

[0003] 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 Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. 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.

[0004] Zur Lösung dieses Problems existieren im Stand der Technik vielfältige Ansätze. Neben dem Einsatz spezieller Inhaltsstoffe, die die Desintegration fördern sollen, wird auch die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder der gesamten Tablette vorgeschlagen. Diese Lösungsvorschläge gehen das Problem gewissermaßen "von der Rezepturseite" her an, d.h. es werden bestimmte Inhaltsstoffe eingesetzt oder die Tablette bzw. Teile von ihr durch Zuschlagstoffe veredelt. Neben diesen "chemischen" Lösungsansätzen existieren auch Lösungsvorschläge für das genannte Problem, die unabhängig von der Rezeptur durchgeführt werden können. Diese "physikalischen" Lösungsansätze betreffen zumeist bestimmte Ausführungsformen von Tablettiermaschinen oder andere Verfahrensparameter, wobei der Preßdruck im Zentrum des Interesses steht. Vorgeschlagen wird auch das Absieben der zu verpressenden Vorgemische auf bestimmte Kornfraktionen, woraus unabhängig von der Zusammensetzung des Vorgemischs vorteilhafte Eigenschaften der Formkörper resultieren sollen.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] Die europäische Patentanmeldung **EP 711 828** (Unilever) beansprucht ein Verfahren zur Herstellung von Waschmitteltabletten durch Verpressen einer teilchenförmigen Zusammensetzung, die ein Bindemittel enthält. Der Schmelzpunkt des Bindemittels soll dabei zwischen 35 und 90°C liegen und die Verpressung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes, aber oberhalb von 28 °C erfolgen. Diese Schrift kombiniert also eine "chemische" mit einer "physikalischen" Vorgehensweise.

[0009] Die vorstehend beschriebenen "physikalischen" Lösungsansätze haben den Vorteil, daß sie sowohl unabhängig von der Zusammensetzung des Vorgemischs als auch unabhängig vom Typ der eingesetzten Tablettiermaschine realisiert werden können. Dadurch kann der Hersteller sowohl bei der Zusammensetzung seiner Wasch- und Reinigungsmittelformkörper als auch bei der Anschaffung bzw. Nutzung seines Maschinenparks andere Rahmenbedingungen stärker berücksichtigen, ohne zusätzlichen Beschränkungen unterworfen zu sein. Dennoch weisen die nach den genannten Dokumenten hergestellten Waschmitteltabletten bislang noch Nachteile auf: Zwar besitzen sie eine ausreichende Härte, haben aber oft 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.

[0010] 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 aber dennoch durch eine schnelle Zerfallsgeschwindigkeit auszeichnen und auch über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einsetzbar sind. Hierbei sollte dem Fachmann die größtmögliche Wahlfreiheit bezüglich Zusammensetzung und Auswahl der Pressen gegeben werden.

[0011] Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit den genannten vorteilhaften Eigenschaften herstellen lassen, wenn man die zu verpressenden Vorgemische abkühlt und bei tieferen Temperaturen tablettiert.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch formgebendes Verpressen in an sich bekannter Weise, bei dem das zu verpressende Vorgemisch unmittelbar vor dem Verpressen eine Temperatur unterhalb von 15°C aufweist.

[0013] Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das zu verpressende Vorgemisch unmittelbar vor der Tablettierung eine Temperatur aufweist, die deutlich unterhalb von 15°C liegt. Erfindungsgemäße Verfahrensvarianten werden daher so ausgeführt, daß das zu verpressende Vorgemisch unmittelbar vor dem Verpressen eine Temperatur unterhalb von 13°C und insbesondere unterhalb von 10°C aufweist.

[0014] Selbstverständlich ist auch ein Verpressen von Vorgemischen, die Temperaturen von 14°C oder 12°C oder 11°C oder 9°C oder 8°C oder 7°C oder 6°C oder 5°C oder 4°C oder 3°C oder 2°C oder 1°C oder 0°C aufweisen, erfindungsgemäß möglich. Auch die Verpressung von Vorgemischen mit Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts ist erfindungsgemäß möglich, beispielhaft seien hier Temperaturen von -1°C, -2°C, -3°C, -4°C, -5°C, -6°C, -7°C, -8°C, -9°C, -10°C, -11°C, -12°C, -13°C, -14°C, -15°C, -16°C, -17°C, -18°C, -19°C oder -20°C genannt, wobei das Vorgemisch auch noch tiefere Temperaturen aufweisen kann.

[0015] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das zu verpressende Vorgemisch tensidhaltige(s) Granulat(e) sowie weitere Aufbereitungskomponenten. Die Herstellung der tensidhaltigen Granulate kann dabei durch übliche technische Granulationsverfahren wie Kompaktierung, Extrusion, Mischergranulation, Pelletierung oder Wirbelschichtgranulation erfolgen. Es ist dabei 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 mindestens 700 g/l aufweist.

[0016] Das tensidhaltige Granulat genügt in bevorzugten Verfahrensvarianten bestimmten Teilchengrößenkriterien. So sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist.

[0017] Neben den Aktivsubstanzen (anionische und/oder nichtionische und/oder kationische und/oder amphotere Tenside) enthalten die Tensidgranulate vorzugsweise noch Trägerstoffe, die besonders bevorzugt aus der Gruppe der Gerüststoffe stammen. Besonders vorteilhafte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Vorgemisch ein tensidhaltiges Granulat enthält, welches anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und dessen Gesamt-Tensidgehalt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, beträgt.

[0018] Zur Entfaltung der Waschleistung enthalten die Tensidgranulate grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

[0019] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-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 C₁₂₋₁₈-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.

[0020] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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 C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0021] 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.

[0022] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobemsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobemsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobemsteinsäure 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 eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0023] 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.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 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 Formkörpergewicht, enthalten.

[0025] Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, 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 Formkörpergewicht, enthalten.

[0026] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-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 eingeeengte 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0030] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Formkörper 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.-%.

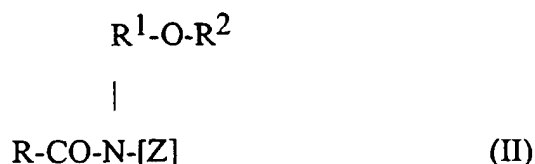
[0031] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0032] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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.

[0033] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -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.

[0034] [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 beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestem in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0035] Wie bereits weiter oben erwähnt, können die nichtionischen und anionischen Tenside über die unterschiedlichsten Wege in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Sie können dem zu verpressenden Vorgemisch beispielsweise in fester Form zugegeben werden, oder in flüssiger Form aus das Vorgemisch aufgesprüht werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, Tensidgranulate herzustellen, die mit weiteren pulverförmigen Komponenten zum zu tablettierenden Vorgemisch abgemischt und verpreßt werden. Erfindungsgemäß sind dabei Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die die Tenside in Form eines tensidhaltigen Granulats enthalten, das in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 55 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, in den Formkörpern enthalten ist.

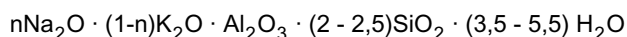
[0036] Um die gewünschte Menge an waschaktiver Substanz in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzuarbeiten, sind Verfahrensvarianten bevorzugt, in denen das Vorgemisch ein tensidhaltiges Granulat enthält, das Tensidgehalte von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, aufweist (siehe oben). Insbesondere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Gehalt des Tensidgranulats an anionischen Tensiden 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt sowie Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Gehalt des Tensidgranulats an nichtionischen Tensiden 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0037] Um lagerstabile und gut rieselfähige Tensidgranulate zu erhalten, ist es bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Tensidgranulate Trägerstoffe zugesetzt werden, die Tensidgranulate also Gerüstsubstanzen enthalten. Auch andere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere sogenannten Kleinkomponenten wie optische Aufheller, Polymere, Entschäumer, Phosphonate, Farb- und Duftstoffe, können Bestandteil des Tensidgranulats sein. Diese Stoffe werden weiter unten beschrieben.

[0038] Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Tensidgranulat mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem preßfähigen Vorgemisch abgemischt und nachfolgend tablettiert. Hierbei ist erfindungsgemäß die Herstellung von Waschmitteltabletten bevorzugt, so daß bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß der Anteil des tensidhaltigen Granulats am zu verpressenden Vorgemisch und damit 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.

[0039] Als Bestandteil des Tensidgranulats aber auch als optionale zusätzlich dem Vorgemisch zugegebene Aufbereitungskomponente sind Gerüststoffe wichtige Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. 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.

[0040] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. 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. 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.

[0041] Als Gerüststoffe 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.

[0042] 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 verwaschene 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.

[0043] Falls gewünscht, kann über die üblicherweise durch das Tensidgranulat eingebrachte Menge an Zeolith vom P- und/oder X-Typ hinaus weiterer Zeolith in das Vorgemisch inkorporiert werden, indem Zeolith als Aufbereitungskomponente zugegeben wird. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise ein Zeolith vom Typ A, P, X oder Y. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. 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.

[0044] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen 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.

[0045] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0046] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, 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.

[0047] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0048] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0049] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0050] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acryl-

säure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0051] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0052] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0053] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0054] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0055] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0056] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0057] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0058] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0059] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0060] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

[0061] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen,

oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0062] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0063] Die Herstellung tensidhaltiger Granulate ist im Stand der Technik breit beschreiben, wobei neben umfangreicher Patentliteratur auch auf zahlreiche Übersichtsartikel und Monographien zurückgegriffen werden kann. So beschreibt *W.Hermann de Groot, I. Adami, G.F. Moretti "The Manufacture of Modern Detergent Powders"*, Hermann de Groot Academic Publisher, Wassenaar, 1995 verschiedene Sprühtrocknungs-, Misch- und Granuliertverfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0064] Aus energetischen Gründen ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das tensidhaltige Granulat nicht durch Sprühtrocknung, sondern über ein Granuliertverfahren hergestellt wird. Neben den herkömmlichen Granulier- und Agglomerationsverfahren, die in den unterschiedlichsten Mischgranulatoren und Mischagglomeratoren durchgeführt werden können, sind beispielsweise auch Preßagglomerationsverfahren einsetzbar. Verfahren, bei denen das tensidhaltige Granulat durch Granulation, Agglomeration, Preßagglomeration oder eine Kombination dieser Verfahren hergestellt wird, sind daher bevorzugt.

[0065] 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. In langsam laufenden Mixern, z.B. einem Lödige KM, werden Verweilzeiten von bis zu 20 Minuten eingestellt, wobei Verweilzeiten unter 10 Minuten wegen der Verfahrensökonomie bevorzugt sind.

[0066] 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 tensidhaltigen Granulats eingesetzte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

[0067] 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 Römpf (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.

[0068] 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.

[0069] Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

[0070] 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 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 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 polymeranaloge 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.

[0071] Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **W098/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

[0072] 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.

[0073] Somit sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verfahren bevorzugt, bei denen das zu verpressende Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompakterter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Vorgemischs, enthält.

[0074] In weiter bevorzugten Verfahren enthält das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

[0075] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxylsäure, Phthaliminopersäure oder Diperoxycapronsäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmittelltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmittelltabletten 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 Bleichmittelltabletten 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 [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperoxycapronsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0076] 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.

[0077] Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in das Vormisch eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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 Tetraacetylenethyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0078] 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-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0079] 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.

[0080] 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 Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen 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 Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0081] 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.

[0082] Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- bzw. Reinigungsleistung 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, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styralylpropionat 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 Methylcedrylketon, 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, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0083] Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

[0084] 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.

[0085] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 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.

[0086] Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0087] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bevorzugt, bei denen die bzw. eine der zugemischten Aufbereitungskomponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

[0088] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes 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.

[0089] 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 wegbeefördert. 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.

[0090] 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. **[0091]** 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 Aushebepfannen 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 Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

[0092] 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 Aufbau 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.

[0093] Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

[0094] Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

[0095] Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

[0096] 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.

[0097] 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 Ver-

hältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0098] Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelemente 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.

[0099] 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.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] 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 Schmelzbeseichung einen Überzug erhalten.

[0104] 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

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

[0105] 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.

[0106] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung gekühlter Vorgemische mit Temperaturen unterhalb von 15°C zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern. Dieser erfindungsgemäße

Einsatz der gekühlten Vorgemische führt zu Formkörpern mit vorteilhaften Eigenschaften, wie die nachstehenden Beispiele zeigen. Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung (tiefere Temperaturen, Zusammensetzung des Vorgemischs etc.) gilt analog das vorstehend für das erfindungsgemäße Verfahren Gesagte.

Beispiele:

[0107] Durch Naßgranulation in einem 130-Liter-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurde ein Tensidgranulat hergestellt, dessen Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist. Im Anschluß an die Granulation wurde das Granulat in einer Aeromatic-Wirbelschichtapparatur bei einer Zulufttemperatur von 60°C 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurde das Granulat zur Entfernung der Feinanteile < 0,4 mm und Grobkornanteile > 1,6 mm abgesiebt.

[0108] Das Tensidgranulat wurde dann mit weiteren Komponenten zu einem preßfähigen Vorgemisch aufbereitet, dessen Zusammensetzung in Tabelle 2 angegeben ist. Das preßfähige Vorgemisch wurde halbiert und jede Hälfte luftdicht verpackt. Die beiden Teilmengen des Vorgemischs wurden 18 h bei unterschiedlicher Temperatur gelagert (erfindungsgemäß: 9°C, Vergleichsbeispiel: Raumtemperatur, 22°C) und danach ausgepackt und in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt. Die Meßwerte der Tablettenhärten und -zerfallszeiten sind jeweils die Mittelwerte einer Doppelbestimmung, wobei die Einzelwerte je Formkörpertyp um maximal 2 N bzw. 2 s variierten. Tabelle 2, die die Zusammensetzung der Vorgemische zeigt, gibt auch die Temperatur des jeweiligen Vorgemischs direkt vor dem Preßvorgang an.

Tabelle 1:

Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]	
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	19,4
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	5,2
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	4,8
Seife	1,6
C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol-1,4-glucosid	1,0
Natriumcarbonat	17,0
Zeolith A	28,5
Natriumsilikat	5,6
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,6
optischer Aufheller	0,3
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2:

Zusammensetzung der Vorgemische [Gew.-%]:		
	E	V
Tensidgranulat (Tabelle 1)	62,9	62,9
Natriumpercarbonat	17,0	17,0
TAED	7,3	7,3
Schauminhibitor	3,5	3,5
Enzyme	1,7	1,7
Repel-O-Tex® SRP 4*	1,1	1,1
Parfüm	0,5	0,5

* Terephthalsäure-Ethylenglycol-Polyethylenglycol-Ester (Rhodia, Rhône-Poulenc)

EP 1 155 111 B1

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Zusammensetzung der Vorgemische [Gew.-%]:		
	E	V
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0	1,0
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose)	5	5
Temperatur des Vorgemischs vor dem Verpressen [°C]	9,8	21,4

[0109] Die Härte der Tabletten wurde nach der Herstellung 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.

[0110] 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 die Tabelle 3:

Tabelle 3:

Waschmittletabletten [physikalische Daten]		
Tablette	E	V
Tablettenhärte [N]	40	39
Zerfallszeit [s]	9	11
Tablettenhärte [N]	49	52
Zerfallszeit [s]	13	24
Tablettenhärte [N]	58	61
Zerfallszeit [s]	28	48

[0111] Tabelle 3 zeigt, daß die Zerfallszeiten von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise deutlich verringert werden, was insbesondere bei höheren Härten deutliche Verbesserungen ergibt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch formgebendes Verpressen in an sich bekannter Weise, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch unmittelbar vor dem Verpressen eine Temperatur unterhalb von 15°C aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch unmittelbar vor dem Verpressen eine Temperatur unterhalb von 13°C und insbesondere unterhalb von 10°C aufweist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch tensidhaltige(s) Granulat(c) sowie weitere Aufbereitungskomponenten enthält.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch ein tensidhaltiges Granulat enthält, welches anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und dessen Gesamt-Tensidgehalt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat Teil-

EP 1 155 111 B1

chengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, aufweist

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **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 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, 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.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf CeUulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Vorgemischs, enthält.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die bzw. eine der zugemischten Aufbereitungskomponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.
- 30 11. Verwendung gekühlter Vorgemische mit Temperaturen unterhalb von 15°C zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.

Claims

- 35 1. Process for producing laundry detergent and cleaning composition tablets by compressive shaping in a manner known per se, **characterized in that** the premixture to be compressed has a temperature below 15°C immediately before the compression.
- 40 2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the premixture to be compressed has a temperature below 13°C and in particular below 10°C immediately before the compression.
- 45 3. Process according to either of Claims 1 or 2, **characterized in that** the premixture to be compressed comprises surfactant-containing granule(s) and further formulation components.
- 50 4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the premixture to be compressed comprises a surfactant-containing granule which comprises anionic and/or nonionic surfactants and builders, and whose total surfactant content is 5 to 60% by weight, preferably 10 to 50% by weight and in particular 15 to 40% by weight, based in each case on the surfactant granule.
- 55 5. Process according to either of Claims 3 or 4, **characterized in that** the surfactant-containing granule has particle sizes between 100 and 2000 µm, preferably between 200 and 1800 µm, more preferably between 400 and 1600 µm and in particular between 600 and 1400 µm.
6. Process according to any of Claims 3 to 5, **characterized in that** the fraction of the surfactant-containing granule in the laundry detergent and cleaning composition tablets is 40% to 95% by weight, preferably 45 to 85% by weight and in particular 55 to 75% by weight, based in each case on the weight of the laundry detergent and cleaning composition tablets.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the premixture to be compressed has a bulk

density of at least 500 g/l, preferably at least 600 g/l and in particular about 700 g/l.

8. Process according to any of Claims 1 to 7, **characterized in that** the premixture to be compressed additionally comprises a disintegration assistant, preferably a cellulose-based disintegration assistant, preferably in granular, co-granulated or compacted form, in amounts of 0.5 to 10% by weight, preferably of 3 to 7% by weight and in particular of 4 to 6% by weight, based in each case on the weight of the premixture.
9. Process according to any of Claims 3 to 8, **characterized in that** the or one of the formulation components added is a zeolite of the faujasite type having particle sizes below 100 μm , preferably below 10 μm and in particular below 5 μm , and make up at least 0.2% by weight, preferably at least 0.5% by weight and in particular more than 1% by weight, of the premixture to be compressed.
10. Process according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the premixture to be compressed further comprises one or more substances from the group of the bleaches, bleach activators, enzymes, pH modifiers, fragrances, perfume carriers, fluorescers, dyes, foam inhibitors, silicone oils, antiredeposition agents, optical brighteners, greying inhibitors, dye transfer inhibitors and corrosion inhibitors.
11. Use of cooled premixtures having temperatures below 15°C for producing laundry detergent and cleaning composition tablets.

Revendications

1. Procédé de production de corps moulés de produits de lavage et de nettoyage par pressage pour leur donner une forme, de façon connue, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser présente immédiatement avant le pressage une température inférieure à 15 °C.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser présente immédiatement avant le pressage une température inférieure à 13 °C et en particulier inférieure à 10 °C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser contient un ou plusieurs granulés incluant un ou des agents tensioactifs ainsi que d'autres composants de préparation.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser contient un granulé incluant un ou des agents tensioactifs, qui contient des agents tensioactifs anioniques et/ou non ioniques ainsi que des builders et dont la teneur totale en agent tensioactif est de 5 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 % en poids et en particulier de 15 à 40 % en poids, toujours par rapport au granulé tensioactif.
5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce que** le granulé incluant un ou des agents tensioactifs présente des tailles particulières comprises entre 100 et 2000 μm , de préférence entre 200 et 1800 μm , de façon particulièrement préférée entre 400 et 1600 μm et en particulier entre 600 et 1400 μm .
6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** la proportion du granulé incluant un ou des agents tensioactifs par rapport aux corps moulés de produits de lavage et de nettoyage est de 40 à 95 % en poids, de préférence de 45 à 85 % en poids et en particulier de 55 à 75 % en poids, toujours par rapport au poids des corps moulés de produits de lavage et de nettoyage.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser présente une densité apparente d'au moins 500 g/l, de préférence d'au moins 600 g/l et en particulier supérieure à 700 g/l.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser contient en outre un adjuvant de désintégration, de préférence un adjuvant de désintégration à base de cellulose, de préférence sous une forme granulaire, cogrannée ou compactée, en des quantités de 0,5 à 10 % en poids, de préférence de 3 à 7 % en poids et en particulier de 4 à 6 % en poids, toujours par rapport au poids du prémélange.
9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, **caractérisé en ce que** le ou l'un des composant(s) de préparation ajouté(s) au mélange est une zéolithe de type faujasite avec des tailles particulières inférieures à 100 μm , de préférence inférieures à 10 μm et en particulier inférieures à 5 μm et représente au moins 0,2 % en poids, de

EP 1 155 111 B1

préférence au moins 0,5 % en poids et en particulier plus de 1 % en poids du prémélange à presser.

5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le prémélange à presser contient en outre une ou plusieurs substances du groupe des produits de blanchiment, des activateurs de blanchiment, des enzymes, des régulateurs de pH, des parfums, des supports de parfums, des agents de fluorescence, des colorants, des antimousses, des huiles de silicones, des agents antiredépôt, des azurants optiques, des inhibiteurs de grisaillement, des inhibiteurs de transfert de colorants et des inhibiteurs de corrosion.

10 11. Utilisation de prémélanges refroidis présentant des températures inférieures à 15 °C pour la production de corps moulés de produits de lavage et de nettoyage.

15

20

25

30

35

40

45

50

55