

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00, 3/20, 11/00, 3/39, 3/18	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/28431 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07439 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. November 1998 (19.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 52 601.2 28. November 1997 (28.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DISHWASHING DETERGENT TABLETS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GESCHIRRSPÜLMITTELTABLETTEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing a dishwasher detergent in the form of a tablet, containing builder components, alkalinity carriers, bleaching agents, tensides and hydrophobing agents as well as optionally, usual additives. The aim of the invention is to improve the dissolution of the tablets at high temperatures and especially to improve their resistance to breaking. To this end, the builder substances and the alkalinity carriers are encased in a liquid phase consisting of tensides and/or hydrophobing agents in a first treatment stage. Polycarboxylic acids such as citric acid and optionally, the remaining components are then added in a second treatment stage before the mixture is finally compacted into tablets. (57) Zusammenfassung Bei einem Verfahren zur Herstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels in Tablettenform, enthaltend Builderkomponenten, Alkalitätsträger, Bleichmittel, Tenside und Hydrophobierungsmittel sowie gewünschtenfalls übliche Zusatzstoffe, sollte das Auflöseverhalten bei erhöhter Temperatur und besonders die Bruchfestigkeit der Tabletten verbessert werden. Dies gelang, in dem man die in einer ersten Behandlungsstufe die Buildersubstanzen und die Alkalinitätsträger mit einer Flüssigphase aus Tensiden und/oder Hydrophobierungsmittel umschliesst, und danach in einer zweiten Behandlungsstufe Polycarbonsäuren wie Zitronensäure und ggf. die resten Bestandteile hinzufügt und schliesslich die Mischung zu Tabletten verpresst.		

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	Aserbaidschan	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 Geschirrspülmitteltabletten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bruchstabilen Geschirrspülmitteltabletten enthaltend Builderkomponente und/oder Alkalinitätsträger unter Verwendung von Polycarbonsäuren wie z. B. Zitronensäure.

Bei der Geschirrrreinigung in Haushaltsgeschirrspülmaschinen haben in den letzten Jahren verschiedenste Produkte u.a. auf Basis von Polycarbonsäuren bzw. ihren Salzen an Bedeutung gewonnen, da sie bei vergleichsweise niedrigerem Anwendungs-pH gute Reinigungsergebnisse liefern. Derartige Mittel werden üblicherweise als granuliertes Pulver oder als Tabletten im Markt angeboten.

Aufgrund der besseren Handhabbarkeit ist es auf dem hier betroffenen Arbeitsgebiet für den Verbraucher von immer größerem Interesse, die Mittel in Form von Tabletten oder Preßlingen angeboten zu bekommen. An die Tabletten wird dabei die Anforderung gestellt, bruchfest und leicht herstellbar zu sein. Da Tabletten der genannten Art oft nicht über das Reinigungsmittelfach zur Anwendung gelangen, sondern frei in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gegeben werden, müssen sie in diesem Falle so beschaffen sein, daß bei dem mit kaltem Wasser betriebenen Vorspülgang nur geringe Teile des Reinigers in Lösung gehen, damit im Hauptspülgang noch genügend Reiniger vorhanden ist, um einwandfreie Reinigungsergebnisse zu gewährleisten. Hier kommt es also auf eine Verzögerung der Freisetzung von Aktivsubstanz an.

Andererseits wird aber erwartet, daß im Hauptspülgang das Reinigungsmittel vollständig und möglichst schnell freigesetzt werden kann, damit es insbesondere bei verkürzten Taktzeiten und möglichst tiefen Reinigungstemperaturen der modernen Maschinengeschirrspüler seine Wirkung entfaltet.

Der Gegenstand der deutschen Patentschrift Az. 196 06 765.0 ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels in Tablettenform, enthaltend Polycarbonsäuren und ihre Salze als Builderkomponente, Alkalinitäts-träger, Bleichmittel, Tenside und Hydrophobierungsmittel sowie gewünschtenfalls übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonsäure und ihre Salze in einer ersten Behandlungsstufe mit einer Flüssigphase aus Tensiden und Hydrophobierungsmittel umschließt, sodann in einer zweiten Behandlungsstufe die restlichen Bestandteile hinzufügt und schließlich die Mischung zu Tabletten verpreßt.

Gegenüber den in dieser Patentschrift erwähnten Ausführungsformen des Standes der Technik wurde als besondere Verbesserung und damit als Aufgabe die zur Verfügungstellung niederalkalischer Geschirrspülmitteltabletten genannt, die bei hinreichender Bruchstabilität in kaltem Wasser nur gering löslich sind, jedoch in warmen Wasser schnell und vollständig in Lösung gehen. Dabei wurde vermutet, daß die Tenside in Zusammenarbeit mit dem Hydrophobiermittel die Polycarbonsäure bzw. ihr Natriumsalz gegen Wasserzutritt bei tiefen Temperaturen schützt, daß jedoch bei Zutritt von warmen Wasser dieser Schutz nicht mehr besteht und daß der Zerfall der Tablette durch die einsetzende Reaktion der Polycarbonsäure mit Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat stark beschleunigt wird. Essentiell war also die Hydrophobierung der Polycarbonsäure in einem ersten Verfahrensschritt.

In den Versuchen der Anmelderin hat sich nun ergeben, daß die Bruchstabilität noch deutlich gesteigert werden kann, wenn das Verfahren modifiziert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es niederalkalische Geschirrspülmittel-tabletten verfügbar zu machen, die bei verbesserter Bruchstabilität in kaltem Wasser nur gering löslich sind, jedoch in warmen Wasser schnell und vollständig in Lösung gehen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels in Tablettenform, enthaltend Builderkomponenten, Alkalitätsträger, Bleichmittel, Tenside und Hydrophobierungsmittel sowie gewünschtenfalls übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Builderkomponenten und/oder Alkalinitätsträger in einer ersten Behandlungsstufe mit einer Flüssigphase aus Tensiden und/oder Hydrophobierungsmittel umschließt, danach in einer zweiten Behandlungsstufe Polycarbonsäuren und/oder ihre Salze und andere in Maschinengeschirrspülmitteln übliche Bestandteile hinzufügt und schließlich diese Mischung zu Tabletten verpreßt.

Zweckmäßigerweise werden die festen Bestandteile wie Builderkomponenten und/oder Alkalinitätsträger dazu in einen Mischer gegeben und die flüssigen Bestandteile einzeln oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge zugegeben. So kann beispielsweise eine flüssige Mischung aus Tensid und Hydrophobiermittel eingesetzt werden, es können jedoch auch die Einzelbestandteile aufgeschmolzen und dann separat oder nacheinander eingetragen werden. Zweckmäßigerweise kann dabei die flüssige Komponente in aufgeschmolzener Form eingesetzt werden und unter Normalbedingungen erstarren. Sinn dieses Verfahrensschrittes ist die Umhüllung des festen Guts mit dem flüssigen, die dazu führt, daß die Bestandteile umschlossen, hydrophobiert und damit weniger schnell für Wasser zugänglich sind.

Als Hydrophobierungsmittel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren wasserunlösliche, ölige oder feste nicht toxische organische Substanzen eingesetzt. Geeignet sind hier insbesondere Paraffine mit Schmelzpunkten unterhalb der Arbeitstemperatur von Geschirrspülmaschinen, aber auch Triglyceride und/oder oleochemische Derivate wie Fettalkohole, Fettalkoholether und dergleichen. Bevorzugt liegt der Schmelzbereich dieser Substanzen zwischen 40 und 60 °C. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn die Mischung der Tenside mit den Hydrophobierungsmitteln einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Daher können auch Tenside mit Schmelzpunkten über 20 °C, insbesondere zwischen 40 und 60 °C eingesetzt werden.

Erst danach wird dann die Polycarbonsäure, bevorzugt Zitronensäure, besonders bevorzugt in Form ihres Monohydrats, zugemischt.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, die so behandelte Mischung durch die anderen Bestandteile, z. B. durch weitere alkalische Bestandteile und durch die mengenmäßig kleinen Bestandteile wie z. B. Bleichaktivatoren, Enzyme, Korrosionsschutzmittel, Silberschutzmittel, Schauminhibitoren und dergleichen zu ergänzen und die so erhaltene Mischung in an sich bekannter Weise zu Tabletten zu verpressen.

Der Fachmann erkennt aber sofort, daß manche der anderen Bestandteile auch in dem ersten Schritt zugegeben werden können, wie z. B. Silberschutzmittel. Auch können Substanzen, die sich gut in Tensiden und/oder Hydrophobierungsmitteln lösen in diesem ersten Schritt eingearbeitet werden.

Besonders bewährt hat sich im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zugabe eines Gemisches aus Polycarbonsäure und Soda, da hier be-

sondere Bruchfestigkeiten erzielt werden können. Gegen dieses Vorgehen gab es zunächst Bedenken, da durch eine befürchtete Reaktion zwischen beiden Komponenten bei Vorhandensein von Wasser (z. B. durch Wasser in üblichen Granulations- und Tablettierverfahrensschritten, Wasserzutritt bei feuchter Lagerung, u. a.) nachteilige Auswirkungen auf die Geschirrspülmitteltablette befürchtet wurden. Dies hätte beispielsweise eine Absenkung des Aktivsubstanzgehaltes, Verformungen der Tablette im weitesten Sinne, pH-Wert Veränderungen während der Lagerung, u. a. sein können.

Dies geschieht jedoch nicht. Im Gegenteil, durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Gemisches kann man durch die Verwendung von wenig Gewichtsprozenten Polycarbonsäure, bevorzugt Zitronensäure, besonders bevorzugt des Monohydrates eine besondere Tablettenhärte erzielen.

Als Polycarbonsäuren werden im Sinne der Erfindung in erster Linie multifunktionelle Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure eingesetzt. Weiter geeignete Polycarbonsäuren sind Zuckersäuren, Mono- bzw. Dihydroxybernsteinsäuren, Weinsäuren und verwandte niedermolekulare organische Polycarbonsäuren. Weiterhin geeignet sind auch Copolymere auf Basis ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid wie sie allgemein auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel bekannt sind. Ihre Salze finden in erster Linie die Natrium- oder Kaliumsalze vereinzelt auch Ammoniumsalze als Buildersubstanzen Anwendung. Die Salze können wasserfrei oder als Hydrat vorliegen.

Bei der Festlegung der Rezeptur der erfindungsgemäßen Mittel hat der Fachmann darauf zu achten, daß er die Mengen an Polycarbonsäuren, deren Natriumsalzen und an den Alkalicarbonaten bzw. Hydrogencarbonaten so wählt, daß das resultierende Mittel in eingewichtsprozentiger Lösung einen für Geschirrspülmittel gün-

stigen pH-Wert aufweist. Wenn also auf das Salz der Polycarbonsäure als Buildersubstanz bzw. Alkalinitätsträger gänzlich verzichtet wird, müssen entsprechende Mengen an Alkalicarbonat bzw. Alkalihydrogencarbonat zugegen sein. Im allgemeinen hat es sich als günstig erwiesen, 20 bis 60 % vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% der Salze der Polycarbonsäuren in dem Gesamtreinigungsmittel einzusetzen und die Menge an Alkalicarbonat bzw. Alkalihydrogencarbonat dazu anzupassen. Diese Menge soll im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% liegen.

Außer den genannten Polycarbonsäuren können die erfindungsgemäßen Mittel auch noch stickstoffhaltige Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitri lotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Triethyltetraminhexaessigsäure bzw. Methylglycindiessigsäure und dergleichen enthalten. Eingesetzt werden können auch die in der DE-A 4228786 genannten Oxidationsprodukte von Polyglucosanen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise in einem Mischer begonnen, wobei ein diskontinuierlich arbeitenden Mischer bevorzugt wird, um einzelne Mischschritte, falls erforderlich nacheinander durchführen zu können.

Dabei wird bevorzugt auf die Zugabe von Wasser verzichtet. Der Mischer hat die Aufgabe ein inniges Gemenge der einzelnen Bestandteile herzustellen. Geeignete Mischer sind z.B. Eirich^(R) Mischer der Serien R oder RV, hergestellt durch Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim, Deutschland, die Fukae^(R) FS-G Mischer, hergestellt durch Fukal Powertech Kogyo Co. Japan, die Lödige^(R) FM, KM oder CB-Mischer, hergestellt durch Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Deutschland oder die Drais^(R) Serien T oder K-T, hergestellt durch die Drais Werke GmbH, Mannheim, Deutschland.

Danach erfolgt die Tablettierung in üblichen Tablettenpressen, wie sie in der Fachliteratur ausführlich beschrieben sind.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Alkaliträger zugegeben. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate und Mischungen der vorgenannten Stoffe. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumcarbonaten bzw. Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonaten. Während die genannten Carbonate bzw. Hydrogencarbonate zwingende Bestandteile im erfindungsgemäßen Verfahren sind, werden Silikate wie beispielsweise Metasilikate nur dann eingesetzt, wenn es gilt den pH-Wert zu heben. Sie finden daher höchstens in Mengen von 0 bis 15 vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-% Einsatz. Auch Hydroxide können eingesetzt werden, jedoch nur in der Menge, daß der Gesamt-pH der Zubereitung nicht über 10 und vorzugsweise nicht über 9,5 steigt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten weiterhin Tenside. Prinzipiell können anionische Tenside, Amphotenside oder auch kationische Tenside eingesetzt werden, bevorzugt sind jedoch nichtionische Tenside und unter diesen wiederum bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside.

Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, langkettige Alkylamine, Carbonsäureamide bzw. Alkylsulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen Niotensiden aber auch nicht bzw. nicht vollständige wasserlösliche Polyglykoether langkettiger Alkohole mit 2 bis 7 Ethylenglykoetherresten im Molekül insbesondere dann wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionschen Tensiden eingesetzt werden. Außerdem können als nichtionische Tenside Alkylpolyglykoside der allgemeinen

Formel $R-O-(G)_x$ eingesetzt werden in der R einen primären geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, insbesondere 8 bis 14, 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G für eine Glykose-Einheit mit 5 bis 6 C-Atomen steht und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1,1 und 1,7 liegt. Gleichfalls eingesetzt werden können Alkylglucamide. Es sind dies die Amide aus Carbonsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen und N-Alkylaminozuckern insbesondere N-Methylglucamid.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ($Na_2CO_3 \times 1,5 H_2O_2$) oder persäure Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Die genannten Bleichmittel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt direkt mit dem Polycarbonsäuresalzen zu Verfahrensbeginn eingesetzt. Geeignete Bleichaktivatoren für diese Oxidationsmittel sind insbesondere die mit H_2O_2 organische Persäuren bildenden N-Acryl bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin.

Üblicherweise werden die Vorprodukte mit den Bleichmitteln und sonstigen Bestandteilen in Mengen von etwa 7 : 3 bis 9 : 1 gemischt. Der Gehalt der dann fertig konfektionierten Geschirrspülmittel an Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis beträgt vorzugsweise etwa 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eines Bleichaktivators.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Tabletten wird hergestellt, indem man 20 bis 60 Gew.% Buildersubstanz und/oder Alkalinitätsträger und bis zu 20 Gew.% Sauerstoffbleichmittel mit 2 bis 5 Gew.% Tensiden und/oder Hydrophobierungs-

mittel umschließt und anschließend 5 bis 50 Gew.-% Polycarbonsäure, bevorzugt Zitronensäure, besonders bevorzugt als Monohydrat und Alkalicarbonat in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:10 bevorzugt 1:1,5 bis 1:5 ganz besonders bevorzugt 1:1.8 bis 1:3 sowie sonstige übliche Bestandteile zugibt und anschließend zu Tabletten verpreßt.

Zu den erfindungsgemäßen Vorprodukten können außer den erwähnten Bleichmitteln und Bleichaktivatoren noch weitere, üblicherweise jeweils nur in kleinen Mengen vorliegende, Wirkstoffe gegeben werden. Die Menge all dieser Stoffe beträgt in Summe vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das endgültig hergestellte Reinigungsmittel. Zu diesen Kleinkomponenten gehören beispielsweise Schauminhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Stabilisatoren und Enzyme von der Art der Proteasen, Amylasen, Lipasen und/oder Cellulasen sowie nicht als Kristallwasser gebundenes oder in ähnlich fester Form mit den Bestandteilen assoziiertes Wasser. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein und werden vorzugsweise in Mengen von insgesamt nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4 Gew.-% eingesetzt. Geeignete nicht-tensidhaltige und bevorzugt eingesetzte Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure. Möglich ist auch der schauminhibierende Einsatz langkettiger Seifen. Geeignet können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren sein, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Bevorzugt sind diese Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Weitere hier einsetzbare Substanzen sind Silberschutzmittel, dies sind insbesondere anorganische Übergangsmetallsalze, z.B. Mangansalze wie Mangansulfat, gewünschtenfalls in Kombination mit Fluoriden, Kaliumhexafluorotitanat und dergleichen, anorganische Übergangsmetallkomplexe, stickstoffhaltige Heterocyclen

wie Benzotriazol oder Isocyanursäure, natürliche Aminosäuren wie Cystin, Histidin, Methionin, reversible organische Redoxsysteme wie Chinon/Hydrochinon und/oder reversible anorganische Redoxsysteme wie $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$. Weiterhin können Stoffe zur Verhinderung der Glaskorrosion eingesetzt werden, beispielsweise Zinksalze oder Zinkhydroxid.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vorprodukte werden üblicherweise zu Tabletten verarbeitet. Dazu werden die Vorprodukte mit den genannten weiteren Bestandteilen als Gemisch mittels herkömmlichen Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ bis $1\,500 \times 10^5 \text{ Pa}$ verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm auf.

Beispiel

In einem Lödige FKM 130 D Mischer wurden 42,2 kg Trinatriumcitratdihydrat, 10 kg Perboratmonohydrat vorgelegt und ohne Mantelheizung bei nicht vollständiger Hydratisierung ggf. unter Zugabe von Wasserspuren (< 1 kg) vermischt. Über eine sich im Dom des Mixers befindlichen Kreisnebeldüse der Firma Schlick wurde ein 50 °C warmes Flüssigkeitsgemisch aus 3 kg Niotensid, genauer ein 1:1 Gemisch aus Dehypon ® LT 104 (Talgfettalkohol 10 EO; 4 PO) und Dehydol® LS4 (Kokosalkohol 4 EO) in den laufenden Mischer eingedüst. Im vorliegenden Beispiel kann ggf. auch an dieser Stelle 0,5 kg Benzotriazol in dem Flüssigkeitsgemisch aus Niotensid eingearbeitet werden und mit auf die Buildersubstanz und das Bleichmittel aufgegeben werden. Danach wurde mit Paraffin P 144 (Fp= 42 °C) beaufschlagt.

Im Anschluß wurde dieses Gemisch mit einer Mischung aus 21,5 kg Natriumbicarbonat und 9,5 kg Soda und 2 kg Zitronensäure Monohydrat versetzt. Anschließend wurden noch Restkomponenten (Parfum, Bleichaktivatorgranulat, Enzymgemisch aus Amylase und Protease) in der angegebenen Reihenfolge vermischt und danach auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt.

Das ca. 950 g/l schwere Gemisch wurde auf einer Korsch Exzenterpresse Typ EKIV zu zylindrischen, 25 g schweren Tabletten mit einem Durchmesser von 34 mm und einer Höhe von 17,6 mm mit einer Preßkraft von 48 KN verpreßt. Die Bruchfestigkeit nach der Herstellung betrug 165 N, nach einem Tag 300 N.

In einem zweiten Beispiel das als nichterfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel dient wurden wiederum in einem Lödige FKM 130 D Mischer 33,5 kg Trinatriumcitratdihydrat, 8,2 kg Zitronensäure Monohydrat und 5 kg Perboratmonohydrat

vorgelegt und ohne Mantelheizung vermischt. Über eine sich im Dom des Mischers befindlichen Kreisnebeldüse der Firma Schlick wurde ein 50 °C warmes Flüssigkeitsgemisch aus 1,5 kg Niotensid Dehypon ® LT 104 (Talgfettalkohol 10 EO; 4 PO) und Paraffin P 144 (Fp= 42 °C) beaufschlagt.

Im Anschluß wurde dieses Gemisch mit einer Mischung aus 25,4 kg Natriumbicarbonat und 16,7 kg Soda versetzt. Anschließend wurden noch Restkomponenten (Parfum, Bleichaktivatorgranulat, Enzymgemisch aus Amylase und Protease) in der angegebenen Reihenfolge vermischt und danach auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt.

Das ca. 950 g/l schwere Gemisch wurde auf einer Korsch Exzenterpresse Typ EKIV zu zylindrischen, 25 g schweren Tabletten mit einem Durchmesser von 34 mm und einer Höhe von 17,6 mm mit einer Preßkraft von 48 KN verpreßt.

Die Bruchfestigkeit nach der Herstellung betrug 55 N, nach einem Tag 230 N.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines maschinellen Geschirrspülmittels in Tablettenform, enthaltend Builderkomponenten, Alkalitätsträger, Bleichmittel, Tenside und Hydrophobierungsmittel sowie gewünschtenfalls übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Builderkomponenten und/oder Alkalinitätsträger in einer ersten Behandlungsstufe mit einer Flüssigphase aus Tensiden und/oder Hydrophobierungsmittel umschließt, danach in einer zweiten Behandlungsstufe Polycarbonsäuren und/oder ihre Salze und andere in Maschinengeschirrspülmitteln übliche Bestandteile hinzufügt und schließlich diese Mischung zu Tabletten verpreßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ohne Zusatz von freiem Wasser arbeitet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Umschließen der Buildersubstanzen und/oder Alkalinitätsträger durchführt, in dem man die Tenside und die Hydrophobierungsmittel gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge flüssig auf die vorgelegte Mischung aufbringt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Aufbringen der Tenside und/oder Hydrophobierungsmittel weitere Bestandteile, insbesondere Bleichmittel, ganz bevorzugt Perborate oder Percarbonate mit den Builderkomponenten und/oder Alkalinitätsträgern mischt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß man als Polycarbonsäure Zitronensäure, vorzugsweise in Form ihres Monohydrats, einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt als Buildersubstanz ein Polycarbonsäuresalz, bevorzugt Trinatriumcitrat und im zweiten Schritt Polycarbonsäure einsetzt, bevorzugt in Mengen unter 30 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 20 bis 60 Gew.% Buildersubstanz oder Alkalinitätsträger und bis zu 20 Gew.-% Sauerstoffbleichmittel mit 2 bis 5 Gew.% Tensiden und/oder Hydrophobierungsmittel umschließt und anschließend 5 bis 50 Gew.-% Polycarbonsäure, bevorzugt Zitronensäure, besonders bevorzugt als Monohydrat und Alkalicarbonat in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:10 bevorzugt 1:1,5 bis 1:5 ganz besonders bevorzugt 1:1.8 bis 1:3 sowie sonstige übliche Bestandteile zugibt und anschließen zu Tabletten verpreßt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Bestandteile Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Stabilisatoren, Silberschutzmittel, Korrosionsschutzmittel und dergleichen zusetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrophobiermittel Paraffine mit einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 60 °C und/oder nichtionische Tenside mit demselben Schmelzbereich eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D17/00 C11D3/20 C11D11/00 //C11D3/39,C11D3/18

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.
A	DE 196 06 765 A (HENKEL KGAA.) 28 August 1997 cited in the application see claims 1-10 ---	1-9
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA.) 3 March 1994 cited in the application see claims 1-8,10 ---	1,8
A	EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES LTD.) 16 September 1992 see claims 1-6,9 ---	1
A	DE 43 15 048 A (HENKEL KGAA.) 6 October 1994 see claims; examples ---	1,7-9
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 23 April 1999	Date of mailing of the international search report 07/05/1999
---	---

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 Serbetsoglou, A
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07439

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 32 170 A (HENKEL KGAA.) 31 March 1994 see claims -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19606765 A	28-08-1997	WO 9731096 A	28-08-1997
DE 4228786 A	03-03-1994	AT 154071 T DE 59306692 D WO 9405762 A EP 0656937 A ES 2102055 T JP 8500626 T	15-06-1997 10-07-1997 17-03-1994 14-06-1995 16-07-1997 23-01-1996
EP 0504091 A	16-09-1992	DK 47091 A	16-09-1992
DE 4315048 A	06-10-1994	AT 160169 T CZ 9502531 A DE 59404581 D WO 9423011 A EP 0692020 A ES 2110742 T HU 72020 A PL 310951 A US 5691293 A	15-11-1997 15-05-1996 18-12-1997 13-10-1994 17-01-1996 16-02-1998 28-03-1996 08-01-1996 25-11-1997
DE 4232170 A	31-03-1994	CA 2145663 A WO 9407981 A EP 0662117 A JP 8501598 T	14-04-1994 14-04-1994 12-07-1995 20-02-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07439

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D17/00 C11D3/20 C11D11/00 //C11D3/39,C11D3/18

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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 06 765 A (HENKEL KGAA.) 28. August 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-10 ----	1-9
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA.) 3. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8,10 ----	1,8
A	EP 0 504 091 A (VIKING INDUSTRIES LTD.) 16. September 1992 siehe Ansprüche 1-6,9 ----	1
A	DE 43 15 048 A (HENKEL KGAA.) 6. Oktober 1994 siehe Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1,7-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

23. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/1999

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

Serbetsoglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07439

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 32 170 A (HENKEL KGAA.) 31. März 1994 siehe Ansprüche -----	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19606765 A	28-08-1997	WO 9731096 A	28-08-1997
DE 4228786 A	03-03-1994	AT 154071 T	15-06-1997
		DE 59306692 D	10-07-1997
		WO 9405762 A	17-03-1994
		EP 0656937 A	14-06-1995
		ES 2102055 T	16-07-1997
		JP 8500626 T	23-01-1996
EP 0504091 A	16-09-1992	DK 47091 A	16-09-1992
DE 4315048 A	06-10-1994	AT 160169 T	15-11-1997
		CZ 9502531 A	15-05-1996
		DE 59404581 D	18-12-1997
		WO 9423011 A	13-10-1994
		EP 0692020 A	17-01-1996
		ES 2110742 T	16-02-1998
		HU 72020 A	28-03-1996
		PL 310951 A	08-01-1996
		US 5691293 A	25-11-1997
DE 4232170 A	31-03-1994	CA 2145663 A	14-04-1994
		WO 9407981 A	14-04-1994
		EP 0662117 A	12-07-1995
		JP 8501598 T	20-02-1996