

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 004 661 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**31.05.2000 Patentblatt 2000/22**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C11D 17/06**, C11D 3/22,  
C11D 3/37, C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **98121392.9**

(22) Anmeldetag: **11.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder:  
• **DALLI-WERKE WÄSCHE- und KÖRPERPFLEGE  
GmbH & Co. KG  
D-52220 Stolberg (DE)**  
• **Stockhausen GmbH & Co. KG  
47805 Krefeld (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Casteel, Sascha  
52064 Aachen (DE)**  
• **Philippsen-Neu, Elke Dr.  
50765 Köln (DE)**  
• **Hartan, Hans-Georg Dr.  
47625 Kevelaer (DE)**  
• **Pöschmann, Rainer  
47918 Tönisvorst (DE)**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte  
Sternagel & Fleischer  
Braunsberger Feld 29  
51429 Bergisch Gladbach (DE)**

(54) **Verdichtetes Granulat, Herstellungsverfahren und Verwendung als Sprengmittel für gepresste Formkörper (2)**

(57) Verdichtetes Granulat aus Stärke(derivaten) und gegebenenfalls in Wasser quellbarer Cellulose/Cel-  
lulosederivaten und feinteiligen Polymeren/Copolyme-  
ren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben und  
ein oder mehreren flüssigen Tensiden und dessen Ver-  
wendung als Sprengmittel für Waschmittletabletten,  
Reinigungsmittletabletten, Wasserenthärtungstablet-  
ten Fleckensalzttabletten, sowie ein Verfahren zum Her-  
stellen des verdichteten Granulats durch Mischen der  
Bestandteile, Granulieren und Verdichten.

**EP 1 004 661 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung richtet sich auf ein Granulat, das besonders gut Wasser aufnimmt und im Innern weiterleitet wodurch zum Teil eine Volumenzunahme erfolgt, so daß das Granulat als Sprengmittel für gepreßte Formkörper, wie Tabletten, geeignet ist.

**[0002]** Sprengmittel für Tabletten oder Granulate sind Hilfsstoffe, die den Zerfall von Tabletten oder des Granulats bei Kontakt mit Flüssigkeiten, insbesondere Wasser positiv beeinflussen. Dabei soll sowohl der Zerfall von Tabletten in grobe Teile als auch nachfolgend ein Zerfall in kleinere Partikel bewirkt und beschleunigt werden.

**[0003]** Als Sprengmittel für Tabletten sind eine Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen bekannt, zum Beispiel anorganische Stoffe wie Bentonite, auch Persalze, Acetate, Alkalicarbonate/Hydrogencarbonate und Zitronensäure. Zu den bekannten organischen Verbindungen gehören Stärke, modifizierte Stärke und Stärkeabbauprodukte, Cellulose, Celluloseether, wie Methylcellulose Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon und quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Alginate, Gelatine und Pectine.

**[0004]** Bei Tabletten, die aus vorgefertigten Compounds gepreßt werden, besteht die Notwendigkeit, den Zerfall in die ursprünglichen Compounds und nachfolgend auch in Einzelbestandteile zu beschleunigen.

**[0005]** Bei Tabletten, die aus nicht vorgefertigten Compounds gepreßt werden, entsteht beim Verpressen häufig eine sehr hohe Dichte, die bei Kontakt mit Wasser den gewünschten Zerfall der Tablette verzögert. Dies ist häufig unerwünscht, weil sich Bestandteile dann nur mit Verzögerung lösen.

**[0006]** Aus WO98/40463 ist ein Sprengmittelgranulat und seine Verwendung in wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern, wie Tabletten, bekannt, welches ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser und eine Korngrößenverteilung aufweist, bei der mindestens 90 Gew.% eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm haben. Das Granulat enthält vorzugsweise 25-100 Gew.% Sprengmittel, wie Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Cellulosederivate, Alginsäure, Carboxymethylamylopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Nach der Lehre dieses Patentes wirkt sich das Vorhandensein von anionischen oder nichtionischen Tensiden negativ auf die Tablettenzerfallszeit aus. Das Granulat wird durch herkömmliche Weise hergestellt, wie Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung wässriger Zubereitungen oder durch Granulieren, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung pulverförmiger Bestandteile.

**[0007]** In WO 96/06156 wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten beschrieben. Als Sprengmittel werden Citronensäure bzw. Citrate, Bicarbonate und Carbonate. Bisulfat und Percarbonat, mikrokristalline Cellulose, Zucker, Sorbit oder quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite oder Smekтите genannt. Die Sprengmittel werden in Mengen von 1 bis 25 Gew.% als Einzelrohstoff oder als Compound eingesetzt.

**[0008]** DE-A-44 04 279 beschreibt folgende Sprengmittel für Wasch- oder Reinigungstabletten: Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Cellulosederivate, mikrokristalline Cellulose, Salze polymerer Polyacrylate oder Polymethacrylate, Methylcellulosen, Hydroxypropylcellulosen bzw. Methylhydroxypropylcellulosen. Auch Acetate oder Percarbonate werden als Sprengmittel genannt. Die Anwendungsmengen betragen bis zu 15 Gew.%. Da als Builder wasserlösliche Silikate eingesetzt werden, können mit einer Kombination aus Poly(meth)acrylaten und nichtionischen Celluloseethern schon Mengen von 1 Gew.% zu sehr guten Ergebnissen führen.

**[0009]** In der europäischen Patentanmeldung EP 0 846 756 A1 werden Tabletten Sprengmittel in die Tablette und bevorzugt in die äußere feste Hülle der Tablette eingearbeitet. Bevorzugt werden Kombinationen aus löslichen Säuren und Alkalicarbonaten verwendet. Weitere mögliche Sprengmittel können dem „Handbook of Pharmaceutical Excipients (1986) entnommen werden. Als Beispiele werden genannt: Stärke (modifizierte Stärke Natrium-Stärke-Gluconate), Gummi (Agar, Guar, und andere), Cellulose, Carboxymethylcellulose, Alginate, Siliziumdioxid, Ton, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharide und Ionenaustauscherharze.

**[0010]** Aus EP-A-0 552 766 sind Waschmitteltabletten bekannt, die Sprengmittel enthalten, die nach vier verschiedenen Mechanismen funktionieren: Quellung, Porosität / Kapillarwirkung, Deformation und chemische Reaktion. Beschrieben werden Stärke, Stärkederivate, Carboxymethylstärke, Natrium-Stärke-Glycolate, Cellulose und Cellulosederivate, Carboxymethylcellulose, vernetzte modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulose und verschiedene organische Polymere wie Polyethylenglykol, und vernetzte Polyvinylpyrrolidone und anorganische Quellungsmittel wie Bentonite. Ebenso genannt werden Kombinationen aus organischen Säuren und Bicarbonaten der Carbonate von Alkalimetallen.

**[0011]** EP 0 628 627 A1 beschreibt einen wasserlöslichen, wasserenthärtenden Builder in Form einer Tablette. Dabei werden als Sprengmittel Kombinationen aus Citronensäure und/oder teilneutralisierten Polymeren und Carbonat und /oder Bicarbonat oder ein unlösliches Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

**[0012]** In einer weiteren europäischen Patentanmeldung (EP 0 799 886 A2), werden Waschmitteltabletten beschrieben, die als Sprengmittel Stärkederivate, Cellulose-Compounds, Polyvinylpyrrolidon-Compounds, Polyvinylpolypyrrolidon-Compounds, Bentonit-Compounds, Alginate Gelatine und Pectine enthalten können. Zur weiteren Verbesserung der Lösezeit wird der Zusatz einer polyfunktionalen organischen Carbonsäure, wie Maleinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure oder Weinsäure zusammen mit Carbonaten oder Bicarbonaten empfohlen.

**[0013]** Aus dem Stand der Technik ist kein Sprengmittel bekannt, das sich durch eine nichtlineare Quellkinetik auszeichnet und es ist nirgends die Verwendung von Tensiden, bevorzugt gelbildende oder mit Wasser verdickende Tenside, im Sprengmittel erwähnt. Die Verlängerung der Tablettenzerfallszeit durch bestimmte Tenside wird bisher als Nachteil beschrieben.

5 **[0014]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein in Wasser schnell und stark quellendes Granulat zu schaffen, so daß es als Sprengmittel für gepreßte Formkörper geeignet ist, um deren Zerfall bei Kontakt mit Wasser zu fördern und die im Stand der Technik beschriebenen Nachteile, wie die Erhöhung der Tablettenzerfallszeiten durch anionische und nicht-ionische Tenside zu beheben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein verdichtetes Granulat, enthaltend Stärke und/oder Stärkederivate und feinteilige  
10 Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben und ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside. Der hier verwendete Ausdruck "Stärke/Stärkederivate" schließt auch die Gruppe der Polygalactomannane ein.

**[0015]** Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird die Stärke / Stärkederivat in Kombination mit in Wasser quellbarer hochreiner Cellulose / Cellulosederivat verwendet.

15 Es können bis zu etwa 95 Gew.% der Stärke durch Cellulose und oder Cellulosederivate ersetzt werden. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Stärke/Stärkederivat : Cellulose/Cellulosederivat von 10 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt sind Gewichtsverhältnisse von 5 : 1 bis 1 : 5.

Bei dieser Ausführungsform der Erfindung wird die in Wasser quellbare, bevorzugt hochreine Cellulose in Form mikrokristalliner Gefüge eingesetzt, wobei die übermolekularen Strukturelemente die Form von Fibrillen aufweisen, in deren  
20 Längsrichtung sich kristalline und amorphe Bereiche abwechseln können. Als besonders geeignet haben sich Fibrillen nativer Cellulose mit einer maximalen Länge von 300 µm erwiesen. Es können sowohl mikrokristalline als auch amorphe feinteilige Cellulose / Cellulosederivate und Mischungen derselben verwendet werden.

**[0016]** Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und  
25 kann von 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Stärke/Stärkederivate können im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l liegen.

**[0017]** Die Teilchengröße der feinteiligen Cellulose kann zwischen 30 µm und 200 µm betragen, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 µm und 800 µm.

**[0018]** Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polysaccharide vom Typ Stärke/Stärkederivate können verschiedener Herkunft sein, beispielsweise Stärke von Reis, Mais, Weizen, Kartoffeln und Leguminosen. Auch die entsprechenden Mehle mit cellulosischen Pflanzenbestandteilen können verwendet werden.

**[0019]** Bevorzugt werden kaltquellende bzw. kaltlösliche Stärken eingesetzt. Polygalaktomannane, wie beispielsweise Guar oder Johannisbrotkernmehl weisen diese Eigenschaft bereits im nativen Zustand auf und können direkt oder nach geringfügiger Modifizierung eingesetzt werden.

35 **[0020]** Von Natur aus nicht kaltwasserquellenden Stärken werden bevorzugt in Form ihrer Derivate verwendet. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- oder Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind, um die Kaltwasserquellbarkeit zu vermitteln.

**[0021]** Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat-, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Des weiteren können kaltwasserquellende Stärken vom Typ der abgebauten Stärken verwendet werden, beispielsweise Säure-, Enzym- und oxidativ  
40 abgebaute Stärken bzw. dextrinierte Stärken. Oftmals ist es für das Quellvermögen von Vorteil, wenn die Stärkederivate durch eine Kombination von Abbau und chemischer Substitution modifiziert werden.

**[0022]** Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer Kaltwasserlöslichkeit verwendet werden.

45 **[0023]** Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einsetzbaren kaltwasserquellbaren Stärken sind die nativen Stärken, die durch eine physikalische Behandlung die Kaltquellbarkeit erlangt haben. Dazu zählen beispielsweise Extruderstärken und Walzentrocknerstärken.

**[0024]** In Kombination mit Stärke(derivate) und gegebenenfalls Cellulose(derivaten) sind feinteilige Polymere von (Meth)acrylsäure oder Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren oder Salzen derselben mit hohem Wasseraufnahmevermögen im Granulat enthalten. Als besonders geeignet haben sich lineare Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 und quervernetzte Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 1.000.000 bis 5.000.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von  
55 (Meth)acrylsäure und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt.

- [0025]** Als gut geeignet haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren
- 5 **[0026]** Die Salzbildung erfolgt vorzugsweise mit Kationen von Alkalimetallen, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen.
- [0027]** Die feinteiligen Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben der vorstehend beschriebenen vernetzten Derivate haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 45 µm bis 150 µm. Ganz besonders bevorzugt sind Teilchengrößen von 45 µm bis 90 µm.
- 10 **[0028]** Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 150 µm zeigen zwar eine gute Sprengwirkung, sind nach dem Quellen jedoch zu groß, werden beim Waschen abfiltriert und sind auf dem Textilgut nach der Wäsche visuell als Teilchen sichtbar.
- [0029]** Stärke(derivate) und gegebenenfalls Cellulose(derivate) werden mit Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben im Granulat kombiniert, das Gewichtsverhältnis kann von 100:0,5 bis 100:30, vorzugsweise von 100:1 bis 100:20 betragen, ganz besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 100:10, am günstigsten ist ein Gewichtsverhältnis von 100:3.
- 15 **[0030]** Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält das Granulat ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside.
- 20 **[0031]** Die nichtionischen Tenside sind ausgewählt aus Alkylpolyglucosiden, Fettsäure-Alkylolamiden, Fettsäure-Polyethylenglykolestern, Fettaminooxethylaten, Fettalkoholethoxylaten mit 3-15 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Saccharoseestern, z.B. Saccharosepalmitat, Pentaerythrit-Partialester, die auch ethoxyliert sein können, sowie Alkylphenol-Polyethylenglykoethern und Phenolpoly - ethylenglykoethern (wenn diese im jeweiligen Land eingesetzt werden dürfen)
- 25 **[0032]** Die anionische Tenside sind ausgewählt aus Alkylsulfaten, linearen und verzweigten Alkybenzolsulfonaten, Alkylglycerolethern, Fettalkoholpolyethylenglycoethersulfaten, Paraffinsulfonaten, Alpha-Olefinsulfonaten, Sulfosuccinaten. Phosphorsäureestern und Fettalkoholethercarboxylaten.
- [0033]** Die amphoteren Tenside sind ausgewählt aus Cocosfettsäureamidopropylbetain, modifizierten Imidazolinen und Fettsäureamidderivaten mit Betainstruktur.
- 30 **[0034]** Das Mengenverhältnis von Stärke(derivaten) und gegebenenfalls Cellulose(derivaten) und/oder Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben : Tensid kann von 100:1 bis 10:1 betragen. Bevorzugt sind Mengenverhältnisse von 100:2 bis 100:5.
- [0035]** Völlig überraschend wurde gefunden, daß bei Anlagerung der erfindungsgemäßen Tenside an Stärke(derivate) und gegebenenfalls Cellulose(derivate) die Quellwirkung der erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate deutlich verbessert wird. Dies ist besonders überraschend, da viele konzentrierte Tenside bei Kontakt mit Wasser zur Gelbildung neigen und die Benetzung und Quellung des Sprengmittelgranulates eher behindert sein sollte. Gelbildung oder verdickende Wirkungen hat man z.B. bei Fettalkoholethoxylaten, Seifen, Fettalkylethersulfaten und Fettalkylsulfaten beobachtet.
- 35 **[0036]** Die gelbildenden oder mit Wasser verdickenden Tenside können anionisch, amphoter oder nichtionisch sein, besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside.
- [0037]** Es hat sich deshalb als besonders vorteilhaft erwiesen, die flüssigen Tenside zunächst in direktem Kontakt mit der/(den) Stärke(derivaten) und gegebenenfalls Cellulose(derivaten) zu bringen und daran anzulagern und dann die feinteiligen Polymere / Copolymere von (Meth)acrylsäure oder deren Salze in die Mischung derart einzubringen, daß die Polymerteilchen an den Fibrillen der Cellulose / Stärke(derivate) haften.
- 45 **[0038]** Die Mischung der erfindungsgemäßen Granulatbestandteile, Stärke(derivate) und gegebenenfalls Cellulose(derivate) und Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure und nichtionische Tenside wird dann mit üblichen Verfahren granuliert. Beispielsweise können Mischer der Firmen Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden.
- [0039]** Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäßen Granulats ist die abschließende Verdichtung wesentlich. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen.
- 50 **[0040]** Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung auf Walzwerken erwiesen, deren Walzen mit unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeit laufen, so daß die Druckeinwirkung auf das Granulat im Walzenspalt noch durch Friktion ergänzt wird. Dies führt zur Ausbildung von schuppenartiger Struktur und Ausrichtung der Stärke(derivate) und gegebenenfalls anisotroper Cellulose(derivate) im Granulat.
- 55 **[0041]** Diese Ausrichtung kann eine der Ursachen für das besonders günstige quellkinetische Verhalten dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Granulate sein.
- [0042]** Die Verdichtung des Granulats soll vorzugsweise derart sein, daß das verdichtete Granulat eine Schüttdichte von 100 g/l bis 800 g/l, bevorzugt von 200 g/l bis 600 g/l, ganz besonders bevorzugt von 300 g/l bis 500 g/l auf-

weist.

**[0043]** Die erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate sind in den Formkörpern in Mengen von 0,5 Gew.% bis 10 Gew.% enthalten, vorzugsweise 2 Gew.% bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 6 Gew.%.

5 Das spezifische Wasseraufnahmevermögen des erfindungsgemäßen Granulats kann gravimetrisch wie folgend bestimmt werden:

**[0044]** Eine definierte Granulatmenge (z.B. 2.00 g) wird in einen dünnen Papierbeutel, wie einem Teebeutel eingeschweißt und in ein Gefäß mit einem Überschuß an Wasser getaucht. Nach 3 Minuten Eintauchzeit wird der Beutel aus dem Wasser herausgenommen und 10 Minuten zum Abtropfen aufgehängt. Der Beutel wird gewogen und aus der Gewichts-  
10 differenz eines nassen Beutels mit und ohne Granulat die Wasseraufnahme bestimmt. Für die Bestimmung kann destilliertes Wasser oder Wasser mit definierter Härte verwendet werden.

**[0045]** Die auf diese Weise bestimmbare Wasseraufnahme beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %

**[0046]** Das erfindungsgemäße verdichtete Granulat zeichnet sich durch eine besondere Quellkinetik aus, die Ausdehnung ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear und soll nach möglichst kurzer Zeit ein bestimmtes Niveau erreichen. Besonders von Interesse ist das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser, wenn das Granulat als Sprengmittel für Formkörper verwendet werden soll.

**[0047]** Vorzugsweise beträgt die Volumenzunahme nach 5 Sekunden 55 Vol.% bis 225 Vol.%, wobei bei höherer Verdichtung, d.h. höherem Schüttgewicht, die Volumenzunahme größer ausfällt.

20 Nach 10 Sekunden beträgt die Volumenzunahme vorzugsweise 75 Vol.% bis 270 Vol.%, wobei ebenfalls die Volumenzunahme mit steigendem Schüttgewicht zunimmt.

**[0048]** Bei einem Schüttgewicht von 250 g/l bis 350 g/l beträgt die Volumenzunahme nach 5 Sekunden Berührung mit Wasser von 55 Vol.% bis 100 Vol.% und nach 10 Sekunden von 75 Vol.% bis 130 Vol.% Bei einem Schüttgewicht von 400 g/l bis 500 g/l beträgt die Volumenzunahme nach 5 Sekunden von 200 Vol.% bis 225 Vol.% und nach 10  
25 Sekunden von 230 Vol.% bis 270 Vol.%.

**[0049]** Zur Bestimmung der Quellgeschwindigkeit und der Quellhöhe unter Belastung werden 3,00 g Granulat in ein zylindrisches Kunststoffgefäß mit einem Innendurchmesser von 60 mm gegeben und mit einem wasserdurchlässigen Vlies abgedeckt. Die Schichtdicke des Granulates beträgt je nach Schüttgewicht 1- 3 mm. Auf das Vlies wird ein beweglicher, durchbohrter Stempel mit einem Gewicht von 58 g aufgesetzt und mit einem Wegmeßinstrument verbunden das den Weg des Stempels in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnet. Durch Zugabe von 50 ml Wasser wird das Granulat zum Aufquellen gebracht und die dadurch ausgelöste Verschiebung des Stempels (Weglänge) in Abhängigkeit von der  
30 Zeit bestimmt und graphisch ausgewertet.

**[0050]** Abbildung 1 zeigt ein Diagramm für die Quellkinetik von bekannten Sprengmitteln und erfindungsgemäßen Granulaten.

35 **[0051]** Tabelle 1 enthält die entsprechenden Meßwerte.

Tabelle 1

Quellkinetik verschiedener Materialien							
Schüttdichte [g/l]	70	90	90	300	300	450	450
	Cellulose	V 1	M1	V2	M2	V3	M3
Zeit [Sec]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]
45 0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,10	0,20	0,35	0,30	0,70	0,80	1,30
2	0,20	0,40	0,50	0,60	1,40	1,20	2,00
3	0,30	0,60	0,75	0,90	1,70	1,50	2,30
50 4	0,35	0,70	0,95	1,00	1,90	1,60	2,45
5	0,40	0,85	1,10	1,10	2,10	1,70	2,50
6	0,42	1,00	1,40	1,15	2,30	1,72	2,60
55 7	0,44	1,10	1,50	1,20	2,40	1,80	2,70
8	0,46	1,20	1,65	1,25	2,45	1,82	2,75

EP 1 004 661 A1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Quellkinetik verschiedener Materialien							
Schüttdichte [g/l]	70	90	90	300	300	450	450
	Cellulose	V 1	M1	V2	M2	V3	M3
Zeit [Sec]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]	Weg [mm]
9	0,48	1,35	1,80	1,40	2,48	1,83	2,80
10	0,48	1,40	1,95	1,50	2,50	1,85	2,90
11	0,49	1,45	1,98	1,60	2,50	1,90	2,90
12	0,50	1,50	2,00	1,65	2,52	1,92	3,00

[0052] Die Zusammensetzung der Muster V1 bis V3 ist wie in Tabelle 3, Beispiel 1.

[0053] Die Zusammensetzung der Muster M1 bis M3 ist wie in Tabelle 3, Beispiel 6.

Tabelle 2

Volumenausdehnung in Vol. %							
	Cellulose	V1	M1	V2	M2	V3	M3
Schüttdichte in g/l	70	90	90	300	300	450	450
Volumenzunahme							
nach 5 Sec Vol. %	5	14	18	61	110	210	240
nach 10 Sec Vol. %	6	23	35	83	140	242	270

[0054] Die Formulierung V1 hat die Zusammensetzung von Beispiel 1 in unverdichteter Form. Die Formulierung M1 hat die Zusammensetzung von Beispiel 6 in unverdichteter Form.

Mit V2, M2 sind Proben bezeichnet, die nach dem Mischen in einer Walzenpresse auf ein Schüttgewicht von 300 g/l verdichtet wurden. Mit V3 und M3 sind Proben bezeichnet, die nach dem Mischen auf ein Schüttgewicht von 450 g/l mittels Walzenpresse verdichtet wurden.

[0055] Man erkennt deutlich die verbesserte Performance der verdichteten Proben, wobei die Volumenzunahme nach 5 Sec vorzugsweise mindestens 95% beträgt, besonders bevorzugt  $\geq 150\%$ .

[0056] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Herstellen eines verdichteten Granulats, das Stärke(derivate) und gegebenenfalls in Wasser unlösliche, jedoch quellbare hochreine Cellulose und feinteilige Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder deren Salze und ein oder mehrere flüssige Tenside enthält, durch Mischen von Stärke(derivat) und gegebenenfalls hochreiner Cellulose mit den Tensid(en) und Einmischen der Polymeren/Copolymeren, Granulieren und anschließendes Verdichten des Granulats unter Ausrichtung der Stärke(derivate) und gegebenenfalls Cellulose(derivate).

[0057] Der erste Schritt des Verfahrens beinhaltet einen Misch- und Granulierungsvorgang, bei dem Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt werden. Diese Vorcompounds bilden eine rieselfähige und grobkörnige Ware, die einen bestimmten Feuchtegrad hat. Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z. B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Sind bestimmte Gleiteigenschaften vorhanden, so kann die Verdichtung in Extrudern oder Flachmatrizenpressen zu Matrizen erfolgen. Der Ausstoß des Kompaktates erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten bzw. Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden. Nachfolgend werden die groben, verdichteten Teilchen zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind.

[0058] Das erfindungsgemäße Granulat nimmt bei Kontakt mit Wasser dieses rasch unter Volumenvergrößerung auf und eignet sich deshalb als sogenanntes Sprengmittel für gepreßte Formkörper, so daß diese in Wasser rasch zerfallen.

[0059] Die Erfindung schließt die Verwendung der verdichteten Granulate als Sprengmittel für gepreßte Formkörper, beispielsweise Tabletten, Würfel, Kugeln und dergleichen ein.

[0060] Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Sprengmittel für Reinigungsmittelformulierungen, Waschmit-

telformulierungen, Fleckensalze, Wasserenthärter in Tabletten- oder Würfelform.

**[0061]** Waschmitteltabletten und Reinigungsmitteltabletten für unterschiedliche Zwecke, im Sanitärbereich oder für Geschirrspüler sind grundsätzlich bekannt.

**[0062]** Derartige Formkörper müssen eine ausreichende Stabilität und Festigkeit aufweisen, um Handhabung, Verpackung und Lagerung zu ermöglichen, sollen jedoch bei Kontakt mit Wasser rasch zerfallen, so daß die Bestandteile die gewünschte Wirkung entfalten können.

**[0063]** Aus diesem Grunde enthalten die gepreßten Formkörper häufig sogenannte Sprengmittel, die aufgrund des Quellverhaltens und der Volumenzunahme den Zusammenhalt der Formkörper aufheben und den Zerfall beschleunigen.

**[0064]** Derartige als Formkörper, wie beispielsweise Tabletten, ausgebildete Waschmittelformulierungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

**[0065]** Als Gerüststoffe kommen Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolith in Betracht. Weitere Bestandteile des Buildersystems können Füllstoffe wie Alkalicarbonate, Bicarbonate z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, Sesquicarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, oder Citrat, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Apfelsäure sein. Häufig werden als Hilfsgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren und deren Natriumsalze sein.

**[0066]** Auch Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Maleinsäure, Terpolymere und Quattropolymere aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkohol und sulfogruppenhaltigen Vinylverbindungen können verwendet werden.

**[0067]** Insbesondere bevorzugt sind auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten (wie sie in DE 43 00 772 C2 beschrieben sind) oder solche aus (Meth)acrylsäure, 2-Alkylallylsulfonsäure und Zuckerderivaten (wie in DE 42 21 381 C1 beschrieben) oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und Monomeren mit Sulfonsäuregruppen (beschrieben in DE 19 516 957 A).

**[0068]** Des Weiteren sind Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 900 - 30.000 geeignet, sowie carboxylierte Polysaccharide, Polyaspartate und Polyglutamat.

**[0069]** Auch Mischungen mit verschiedenen organischen Buildern wie z.B. Zitronensäure sind möglich.

**[0070]** Übliche Bleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate, sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate. Peroxyphthalate, Dipiperazylsäure und Diperdodecandisäuren. Der Gehalt an Bleichmitteln in Tabletten beträgt vorzugsweise 10-60 Gew.% und insbesondere 15-50 Gew.%.

**[0071]** Um beim Waschen unter 60°C und darunter eine gute Bleichwirkung zu erzielen, können Aktivatoren eingesetzt werden. Geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bildenden N-Acyl und O-Acylverbindungen, vorzugsweise N, N'-tetraacylierte Diamine, Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Ferner können acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol verwendet werden. Besonders geeignet als Bleichaktivatoren sind N,N,N',N' -Tetraacetylenhexamethylenamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

**[0072]** Neben nichtionischen, anionischen und amphoteren Tensiden können in Waschmittelformulierungen auch kationische Tenside anwesend sein, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen mit C<sub>8</sub> - C<sub>16</sub> N-Alkyl- bzw. N-Alkenylgruppen und N-Substituenten wie Methyl-, Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylgruppen.

**[0073]** Als Tablettierhilfsmittel kommen Polyalkylenglykole und Magnesiumstearate in Betracht.

**[0074]** Beispiele für weitere übliche Waschmittelzusätze und Hilfsstoffe sind Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglykole, Hexametaphosphat, Phosphonate, Bentonite, Soil Release Polymere, Carboxymethylcellulosen.

**[0075]** Geschirrspültablettens als eine Ausbildungsform von Reinigungsmittelformulierungen enthalten in der Regel als Gerüststoffe Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolithe, sowie Füllstoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure. Häufig werden als Hilfsgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

**[0076]** Übliche Bleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate, sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate. Peroxyphthalate, Dipiperazylsäure und Diperdodecandisäuren. Der Gehalt in den Tabletten beträgt vorzugsweise 10-60 Gew.% und insbesondere 15-50 Gew.%.

**[0077]** Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

**[0078]** Beispiele für weitere übliche Waschmittelzusätze und Hilfsstoffe sind auch hier Enzyme, Magnesiumsilikate,

Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglykole, Hexametaphosphat sowie Phosphonate.

**[0079]** Wasserenthärtungstabletten bestehen in der Regel aus Gerüststoffen wie Schichtsilikaten, amorphen Silikaten, amorphen Disilikaten und Zeolithen, sowie Füllstoffen wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure. Häufig werden als Hilferüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

**[0080]** Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

**[0081]** Beispiele für weitere übliche Waschmittelzusätze und Hilfsstoffe sind Magnesiumsilikate, Polyalkylenglykole und Phosphonate.

**[0082]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

Beispiele

Beispiele 1-8

**[0083]**

Tabelle 3

Beispiele für Sprengmittelzusammensetzungen entsprechend der Lehre des Patents (alle Mengen in Gew.%) <sup>x)</sup> .								
Beispiel	1 Vergleich	2 Vergleich	3	4	5	6	7	8
Bestandteil:								
Cellulose <sup>xx)</sup>	80	50	80	48	85	70	80	105
Lineares PAA <sup>v)</sup>	20	5	10	5	12	8	8	7
Vernetztes PAA <sup>vi)</sup>	-	-	-	-	1	-	-	-
Carboxymethylstärke <sup>vii)</sup>	-	-	-	-	-	-	10	-
Hydroxyethylstärke <sup>vii)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	10
Guar <sup>vii)</sup>	-	-	-	-	-	20	1	-
Mikrokristalline Cellulose <sup>xxx)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	23
Nio-Tensid <sup>iv)</sup>	-	-	10	5	2	2	2	2
Wasser ad 100%	-	45	-	42	-	-	-	-

x) % Angaben beziehen sich auf die Handelsform der Komponenten mit dem üblichen Wassergehalt.

xx) Cellulose mit einer Faserlänge von 150 µm

xxx) Mikrokristalline Cellulose mit einer Teilchengröße von ca. 200µm

iv) Fettalkoholtensid (C12/14. EO04,7)

v) Lineare PAA mit einem mittleren Molgewicht von 40.000

vi) vernetztes PAA mit einem mittleren Molgewicht von 2 Mio

vii) handelsüblich

Beispiel 9:

Phosphathaltige Waschmitteltablette: Festigkeit der Tablette und ihre Zerfallszeit unter Verwendung der Granulate der vorgenannten Beispiele:

**[0084]** Phosphathaltige Waschmitteltablets mit den in Tabelle 3 beschriebenen Zusammensetzung wurden auf ihre Zerfallszeit und Festigkeit untersucht.

Tabelle 4

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Zusammensetzung Waschmitteltablette:	
Rohstoff	Einsatzmenge in %
Natriumtripolyphosphat	35
Natriumpercarbonat	19
TAED	4
Fettalkoholsulfat	14
Lineares Alkylbenzolsulphonat	4
Soda	8
Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	6
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	2
Enzymmix	1
Fettalkoholethoxilat (C12/14, EO=4,7)	2
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispielen 1 bis 8	5

Tabelle 5 zeigt die Festigkeit und Zerfallszeit der einzelnen Waschmitteltabletten bei Verwendung der verschiedenen Sprengmittel:

[0085]

Tabelle 5

Sprengmittelzusammensetzung entspr. Beispiel	Zerfallszeit in sec	Festigkeit in N
1	35	62
2	25	63
3	22	53
4	21	64
5	19	58
6	18	56
7	18	59
8	17	61

EP 1 004 661 A1

Beispiel 10:

Phosphatfreie Waschmitteltablette: Festigkeit der Tablette und ihre Zerfallszeit unter Verwendung eines der Granulate der vorgenannten Beispiele:

5

10.1.: Granulat aus Beispiel 6 in Zeolith-basierten Rezepturen

[0086]

10

Tabelle 6

Rohstoff	Einsatzmenge in %	
	a)	b)
Zeolith P	39	35
Fettalkoholethoxilat (C12/14, EO=4,7)	4	7
Natriumpercarbonat	16	16
TAED	4	4
Fettalkoholsulfat	10	11
Lineares Alkylbenzolsulphonat	3	3
Soda	4	4
Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	5	5
Enzymmix	1	1
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	4	4
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel 6	5	5
Natriumcitrat	5	5

15

20

25

30

35

Tabelle 6.1

Rezeptur	Zerfallszeit in sec	Festigkeit in N
a)	30	59
b)	35	51

40

10.2: Granulat aus in Disilikat-basierten Rezepturen

45

[0087]

Tabelle 7

Rohstoff	Einsatzmenge in %	
	a)	b)
Amorphes Disilikat	36	30
Fettalkoholethoxilat	2	7
Fettalkoholsulfat	11	15
Lineares Alkylbenzolsulphonat	4	2

50

55

EP 1 004 661 A1

Tabelle 7 (fortgesetzt)

	Rohstoff	Einsatzmenge in %	
		a)	b)
5	Natriumpercarbonat	16	16
	TAED	4	4
	Acrylat-Maleat-Copolymer	-	3
10	Soda	7	4
	Natriumcitrat	5	5
	Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	4	4
	Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	5	4
15	Enzymmix	1	1
	Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel 6	5	5

20

Tabelle 7.1

	Rezeptur	Zerfallszeit in sec	Festigkeit in N
25	a)	40	68
	b)	15	48

30

Beispiel 11: Gepreßte Formkörper mit dem Verwendungszweck als a) Fleckensalz der folgenden Zusammensetzung:

35

[0088]

Tabelle 8

	Rohstoff	Einsatzmenge in %
35	Soda-Disilikat Cogranulat	20
	Soda	41
40	Nichtionisches Tensid	4
	TAED	7
	Enzymmix	1
	Natriumpercarbonat	24
45	Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel 4	3

50

b) Wasserenthärter der folgenden Zusammensetzung:

55 [0089]

Tabelle 9

	Rohstoff	Einsatzmenge in %
55	Zeolith	15
	Natriumhydrogencarbonat	32

EP 1 004 661 A1

Tabelle 9 (fortgesetzt)

Rohstoff	Einsatzmenge in %
Zitronensäure	20
Polycarboxylat	17
Schichtsilikat	8
Prozeßhilfsmittel	5
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel 7	3

c) Maschinen-Geschirr-Reiniger der folgenden Zusammensetzung:

[0090]

Tabelle 10

Rohstoff	Einsatzmenge in %
Soda -Disilikat Cogranulat	20
Tripolyphosphat	35
Soda	20
Natriumperborat	12
TAED	4
Enzymmix	2
Prozeßhilfsmittel	3
Parfum, Farbstoffe	2
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel 8	2

Ergebnisse zur Festigkeit und Zerfallszeit der Reinigungstabletten

[0091]

Tabelle 11

Physikalische Parameter	Fleckensalz gemäß Zusammensetzung a)	Wasserenthärter gemäß Zusammensetzung b)	MaschinengeschirrReiniger gemäß Zusammensetzung c)
Festigkeit in N	170	200	180
Zerfallszeit ohne Sprengmittel	224 s	147 s	240 s
Zerfallszeit mit Sprengmittel	100 s	70 s	60 s

Patentansprüche

1. Verdichtetes Granulat, enthaltend Stärke und/oder Stärkederivate und feinteilige Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben und ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich nicht wasserlöslich, in Wasser quellbare hochreine Cellulose und/oder Cellulosederivate enthält.
3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch das Verdichten eine Ausrichtung der

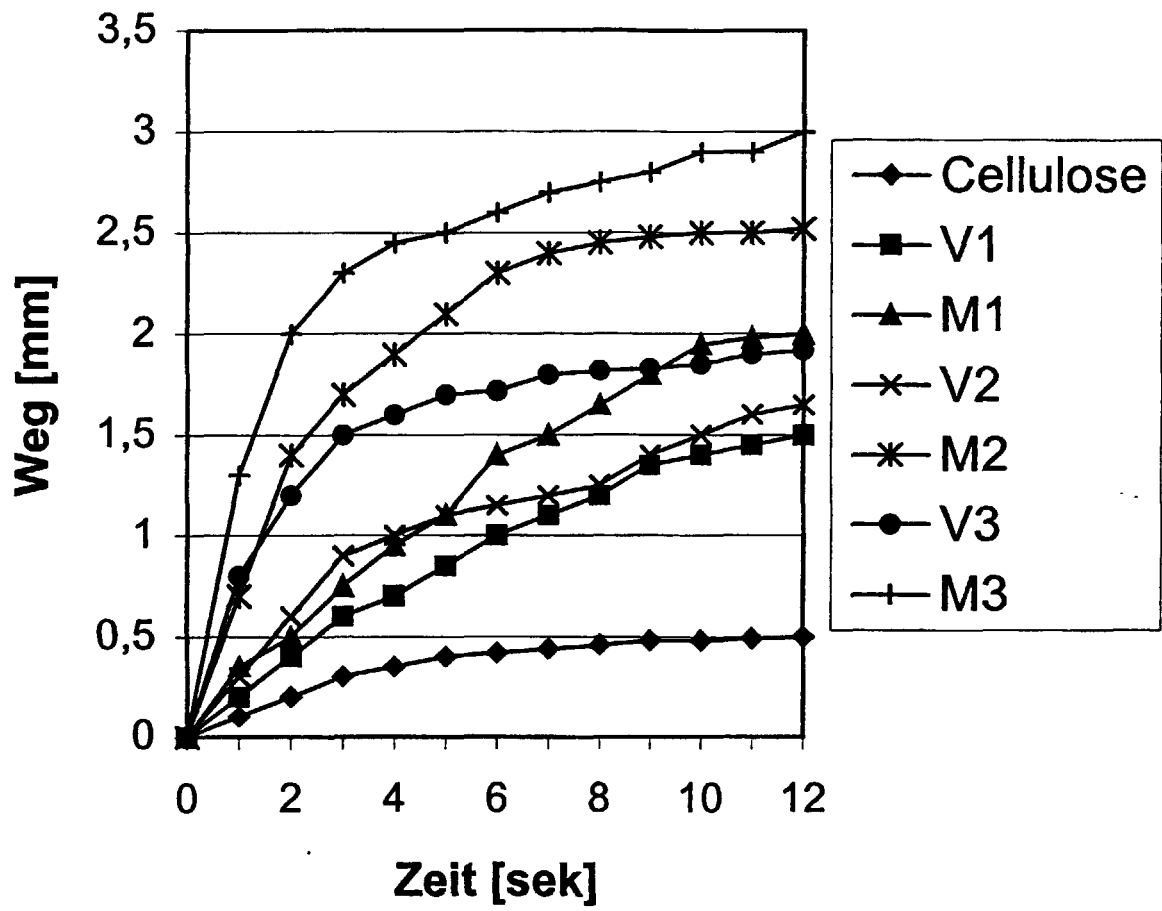
Stärke/Stärkederivate und der anisotropen Cellulose bzw. Cellulosederivate erzeugt wurde.

4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der kombinierten Stärke/Stärkederivate und gegebenenfalls der in Wasser quellbaren Cellulose/Cellulosederivate und Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure : flüssigen Tensid(en) von 100:1 bis 10:1 beträgt.
5. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside nichtionische und/oder anionische und/oder amphotere Tenside sind.
10. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Stärke/Stärkederivate und gegebenenfalls in Wasser quellbare hochreine Cellulose/Cellulosederivate und feinteilige Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure in einem Gewichtsverhältnis von 100:0,5 bis 100:30, vorzugsweise von 100:1 bis 100:20, ganz besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 100:10 vorhanden sind.
15. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttdichte von 100 g/l bis 800 g/l beträgt, vorzugsweise 200 g/l bis 600 g/l und besonders bevorzugt 300 g/l bis 500 g/l.
8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Wasseraufnahme 500 bis 2.000 Gew.% beträgt.
20. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nichtlineare Quellkinetik aufweist.
10. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure ausgewählt sind aus linearen Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure, quervernetzten Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure, Copolymeren von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure, ter- und quattropolymeren Copolymeren, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solchen aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigter Sulfonsäure und Zuckerderivaten, oder solchen aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren, und Mischungen derselben.
25. Granulat nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteilige Cellulose / Cellulosederivate eine mittlere Teilchengröße zwischen 30 µm und 300 µm hat und/oder ein Schüttgewicht von 40 g/l bis 300 g/l, bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l aufweist.
30. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke aus der Gruppe der kaltwasserlöslichen Stärken ausgewählt ist.
13. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke / Stärkederivate chemisch und/oder physikalisch modifizierte Stärke ist.
40. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke aus Galaktomannanen, Carboxymethylstärken, Hydroxyethylstärken und Dextrinen ausgewählt ist.
45. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das/die flüssige(n) anionische(n) oder nichtionische(n) Tensid(e) ausgewählt sind aus Fettalkoholethoxylaten mit 3 bis 15 Mol Ethylenoxid, Anionics vom Typ Fettalkoholsulfat und linearen Alkylbenzolsulfonaten, sowie Alkylethersulfaten und Mischungen derselben.
50. Verfahren zum Herstellen eines verdichteten Granulats nach einem der Ansprüche 1 bis 15 durch Mischen der Stärke(derivate) und gegebenenfalls der hochreinen Cellulose / Cellulosederivate mit dem (den) nichtionischen, anionischen und amphoteren Tensid(en) und Einmischen des (der) feinteiligen Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben und Granulieren und anschließendes Verdichten des Granulats.
55. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Verdichten des Granulats unter Ausrichtung der Stärke(derivate) und gegebenenfalls der anisotroper Cellulose / Cellulosederivate erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten mittels Walzen unter Friktion derselben erfolgt.

## EP 1 004 661 A1

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten mittels Walzenkompaktors, Walzen- oder Würfelpressen oder Extrudern erfolgt.
- 5 20. Verwendung des Granulats nach einem der Ansprüche 1 bis 15 bzw. erhalten nach Ansprüchen 16 bis 19 als Sprengmittel für gepreßte Formkörper.
21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei das Granulat in Mengen von 0,5 Gew.% bis 10 Gew.%, vorzugsweise 2 Gew.% bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 Gew.% bis 6 Gew.% eingesetzt wird.
- 10 22. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 als Sprengmittel für Waschmitteltabletten.
23. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 als Sprengmittel für Reinigungsmitteltabletten.
- 15 24. Verwendung nach Anspruch 23 als Sprengmittel für Reinigungsmitteltabletten für Geschirrspüler.
- 25 25. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 als Sprengmittel für Wasserenthärtungstabletten.
- 30 26. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 als Sprengmittel für Fleckensalztabletten.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

Diagramm 1





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 1392

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO 98 40463 A (HENKEL KGAA ) 17. September 1998 * Ansprüche 1,10,13 * * Beispiele * * Seite 5, Absatz 3 - Absatz 4 * * Seite 7, Absatz 4 - Seite 9, Absatz 2 * * Seite 11, Absatz 2 * ---	1-26	C11D17/06 C11D3/22 C11D3/37 C11D17/00
A	WO 94 05762 A (HENKEL KGAA) 17. März 1994  17. März 1994 * Ansprüche 1,2,8,9,11-13 * * Beispiele 1,2 * * Seite 1, Absatz 5 - Seite 2, Absatz 2 * ---	1,4-7, 10,12, 13,15,16	
A	DE 196 15 776 A (HENKEL KGAA) 23. Oktober 1997 * Ansprüche 1-6,10-14,17 * * Beispiele 1,2 * * Seite 2, Zeile 64 - Seite 3, Zeile 14 * * Seite 4, Zeile 25 - Zeile 35 * * Seite 5, Zeile 23 - Zeile 25 * ---	1-7, 10-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	DE 195 43 197 A (HENKEL KGAA) 22. Mai 1997  22. Mai 1997 * Ansprüche 1-3,7-10 * * Beispiel 1 * * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 11 * ---	1-7, 10-17	C11D
D,A	DE 44 04 279 A (HENKEL KGAA) 17. August 1995 * Ansprüche 1,7,14-16,19 * * Beispiele * * Spalte 4, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 36 * * -----	20-26	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>6. April 1999</b>	Prüfer <b>Neys, P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 98 12 1392

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

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

06-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9840463 A	17-09-1998	DE 19710254 A	17-09-1998
		DE 29723652 U	19-11-1998
		DE 29723653 U	19-11-1998
		DE 29723655 U	19-11-1998
		DE 29723656 U	19-11-1998
WO 9405762 A	17-03-1994	DE 4228786 A	03-03-1994
		AT 154071 T	15-06-1997
		DE 59306692 D	10-07-1997
		EP 0656937 A	14-06-1995
		ES 2102055 T	16-07-1997
		JP 8500626 T	23-01-1996
DE 19615776 A	23-10-1997	AU 2696197 A	12-11-1997
		CA 2252657 A	30-10-1997
		WO 9740128 A	30-10-1997
		EP 0898613 A	03-03-1999
DE 19543197 A	22-05-1997	WO 9719160 A	29-05-1997
DE 4404279 A	17-08-1995	WO 9521908 A	17-08-1995
		EP 0743978 A	27-11-1996