

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 007 616 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

21.07.2004 Patentblatt 2004/30

(51) Int Cl.7: **C11D 3/22**, C11D 17/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1998/003042

(21) Anmeldenummer: **98928312.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **22.05.1998**

WO 1998/055575 (10.12.1998 Gazette 1998/49)

(54) **HILFSMITTELGRANULAT FÜR WASCH- UND REINIGUNGSAKTIVE FORMKÖRPER**

ADDITIVE GRANULES FOR MOULDED BODIES HAVING A DETERGENT AND CLEANING ACTION

GRANULES ADJUVANTS POUR CORPS MOULES DETERGENTS ET LAVANTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **03.06.1997 DE 19723028**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

14.06.2000 Patentblatt 2000/24

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **KRUSE, Hans-Friedrich**
D-41352 Korschenbroich (DE)
- **LIETZMANN, Andreas**
D-40231 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 598 586

DE-A- 2 321 693

US-A- 4 013 581

US-A- 4 106 991

EP 1 007 616 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Desintegrationshilfsmittel für kompakte Formkörper, die wasch- und reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung sogenannte Sprengmittelgranulate für den Einsatz in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern wie beispielsweise Waschmitteltabletten, Geschirrspültabletten, Fleckensalzttabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang.

[0003] Das Problem der zu langen Zerfallszeiten von hochverdichteten Formkörpern ist insbesondere aus der Pharmazie bekannt, wo seit langem bestimmte Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, eingesetzt werden, 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.

[0004] *"Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis"* (5. Auflage, 1991, S. 942) teilt die Zerfallsbeschleuniger bzw. Sprengmittel dabei nach ihrem Wirkungsmechanismus in unterschiedliche Substanzklassen ein, wobei die wichtigsten Zerfallsmechanismen der Quellungsmechanismus ("swelling"), der Verformungsmechanismus ("deformation"), der Dochtmechanismus ("wicking"), der Abstoßungsmechanismus ("repulsion") sowie die Entwicklung von Gasblasen bei Kontakt mit Wasser (Brausetabletten) sind. Beim Quellungsmechanismus quellen die Partikel durch das hinzutretende Wasser auf und vergrößern ihr Volumen. Dadurch verursacht treten lokale Spannungen auf, die sich über die gesamte Tablette hinweg ausdehnen und so zum Zerfall der verdichteten Struktur führen. Der Verformungsmechanismus unterscheidet sich vom Quellungsmechanismus dadurch, daß die aufquellenden Partikel vorher durch die Kompression bei der Tablettierung verdichtet wurden und nun bei Wassereintritt wieder ihre ursprüngliche Größe erreichen. Beim Dochtmechanismus wird Wasser durch den Zerfallsbeschleuniger in das Formkörperinnere hineingesaugt und lockert dabei die Bindungskräfte zwischen den Partikeln, was ebenfalls zum Zerfall des Formkörpers führt. Der Abstoßungsmechanismus unterscheidet sich hiervon zusätzlich dadurch, daß die durch das in die Poren hineingesaugte Wasser freigesetzten Partikel sich gegenseitig durch sich ergebende elektrische Kräfte abstoßen. Ein grundsätzlich anderer Mechanismus liegt den "Brausetabletten" zugrunde, die Wirkstoffe oder Wirkstoffsysteme enthalten, die bei Berührung mit Wasser gasförmige Stoffe freisetzen, welche den Formkörper zerbersten lassen. Zusätzlich ist noch der Einsatz von Hydrophilierungsmitteln, die für die bessere Benetzung der Komprimatpartikel in Wasser und damit für einen schnelleren Zerfall sorgen, bekannt.

[0005] Während sich Substanzen, die nach den beiden letztgenannten Mechanismen wirken, leicht von jeweilig anderen Zerfallsmechanismen abgrenzen lassen, sind die Effekte, die dem Quellungs- und Verformungsmechanismus sowie dem Docht- und Abstoßungsmechanismus zugrunde liegen, nicht immer eindeutig voneinander zu trennen, weshalb aus praktischen Gründen eine Einteilung in Hydrophilierungsmittel, gasfreisetzende Systeme und quellende Sprengmittel sinnvoller ist.

[0006] Zur ersten Gruppe zählen beispielsweise Polyethylenglycolsorbitanfettsäureester, zur zweiten Gruppe Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronen- und/oder Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbonat. Aber auch Magnesiumperoxid, das mit Wasser Sauerstoff freisetzt, wird als Desintegrationsmittel verwendet.

[0007] Die weitaus größte Gruppe von Desintegrationsmitteln wirkt durch Quellung und/oder Dochteffekte. Zu diesen Mitteln zählen insbesondere Stärken, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginate, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, Formaldehydkasein, aber auch typisch anorganische Substanzen wie die unterschiedlichsten Tonminerale (beispielsweise Bentonit) sowie Aerosil® (Kieselsäure) und gewisse Ionenaustauscherharze (Amberlit®).

[0008] Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginate und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose. Diese

Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

[0009] Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smekite genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallhilfsmittel aufgeführt.

[0010] In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die einsetzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüglich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteiligkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor allem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannten Literatur darauf hin, daß herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt werden sollen. Dies stimmt damit überein, daß bis heute keine gröberen, beispielsweise durch Granulation feinteiliger Pulver gewonnenen Produkte, die ausdrücklich als Sprengmittel für Tabletten angeboten werden, im Handel erhältlich sind.

[0011] In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 466 485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 wird die Herstellung von reinigungsaktiven Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpf zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden.

[0012] Auch in diesen Fällen werden keine expliziten Angaben zu der Teilchengrößenverteilung der Sprengmittel gemacht. Allerdings wird das Sprengmittel jeweils auf die Oberfläche von granularen Partikeln aufgebracht. Dies geschieht entweder wie angegeben in flüssiger bis disperser Form oder in fester Form. Der Fachmann weiß hierbei, daß zum Überziehen von Partikeln mit festen Teilchen, das sogenannte "Abpudern", möglichst feinteilige, nämlich puderartige Feststoffe, welche üblicherweise auch relativ hohe Mengen an Staubanteilen aufweisen, einzusetzen sind.

[0013] Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, in zweiter Linie auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten. Es wird vermutet, daß durch die Auflösung des Citrats die Ionenstärke während einer Übergangszeit lokal erhöht wird, wodurch die Gelierung von Tensiden zurückgedrängt und als Folge davon der Zerfall der Tablette nicht behindert wird. Citrat stellt somit gemäß dieser Patentanmeldung kein klassisches Sprengmittel dar, sondern dient als Antigeliemittel.

[0014] Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Verbesserung der Zerfallseigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, beispielsweise an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, steigt. Zusätzlich kann der Einsatz der Zerfallshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern zu spezifischen Problemen führen, die Arzneimitteln völlig unbekannt sind.

[0015] Ein besonderes Problem resultiert aus der Verwendung von Cellulose als Desintegrationshilfsmittel in wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern. Bei einer zu großen Primärteilchengröße der Cellulose ergibt sich das Problem der Rückstandsbildung auf den behandelten Textilien. Insbesondere bei dunklen Textilien sind die Ablagerungen der vergleichsweise großen Cellulose-Primärpartikel, die in der Waschflotte nach dem Zerfall des Formkörpers aus dem Sprengmittelkompaktat freigesetzt werden, nach dem Trocknen deutlich zu erkennen.

[0016] Wie aus pharmazeutischen Anwendungen bekannt ist, resultiert lediglich eine geringe Sprengmittelwirkung, wenn Cellulose nur in feinpulvriger Form in die Formkörper eingearbeitet wird, weshalb Zerfallhilfsmittel und insbesondere Cellulose zumeist sowohl in granularer als auch in pulvriger Form in die Formkörper eingebracht werden (vgl. "Angewandte Biopharmazie", wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1973, Seite 382). Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern hat sich die zusätzliche Zugabe von Cellulosepulver allerdings als unnötig und in Einzelfällen sogar hinderlich für den Zerfall der Formkörper erwiesen. Zur Herstellung granularer Sprengmittel auf Cellulosebasis werden üblicherweise Cellulosepulver mit Teilchengrößen oberhalb von 150 µm zu Granulaten mit einer Korngröße zwischen 0,4 und 2,0 mm kompaktiert und in dieser Form mit den übrigen Bestandteilen zu wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern verpreßt.

[0017] Die US-amerikanische Patentschrift US 4,106,991 beschreibt ein Granulationsverfahren zur Herstellung von Enzymgranulaten, bei dem die Wandablagerungen im Granulator verringert sind, bei dem die Bildung zu großer Teil-

chen durch eine langsame Wachstumsgeschwindigkeit verhindert wird und bei dem die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des zu granulierenden Pulvers vermindert ist. Bei dem Verfahren werden Cellulosefasern, Bindemittel, Enzym und Füllstoff sowie ein fluides Granulierungsmittel in eine Granulierungsvorrichtung eingebracht. Sämtliche in der US 4,106,991 beschriebenen Enzymgranulate enthalten sowohl Titandioxid als auch Natriumchlorid. Ferner umfaßt die eingesetzte

Cellulose auch Primärteilchengrößen oberhalb 100 µm.
[0018] Die deutsche Offenlegungsschrift DE-A- 2 321 693 beschreibt eine zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, optische Aufheller enthaltende Tablette, die einen Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% an mikrokristalliner bis faserförmiger Cellulose aufweist. Die Tabletten enthalten außerdem Kartoffelstärke, Mg- oder Ca-Seifen von Fettsäuren, mineralische Trennmittel sowie gegebenenfalls Netzmittel. Die Tabletten weisen eine geringe Zerfallszeit in kaltem Wasser auf. Die Festigkeitseigenschaften der Tabletten werden durch die Cellulose verbessert, so daß diese auch den Erfordernissen starker mechanischer Beanspruchung genügen.

[0019] Zur Vermeidung der Rückstandsbildung auf Textilien empfiehlt sich der Einsatz einer feinteiligeren Cellulose, der diese Problematik nicht innewohnt. Leider läßt sich ein solches Cellulosepulver mit Primärteilchengrößen unter 100 µm nicht kompaktieren, da die gewonnenen Granulate so instabil sind, daß sie beim Abmischen mit den übrigen Bestandteilen der Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper zerfallen, so daß letztlich Cellulosepulver in die Formkörper eingepreßt wird, das alleine keine nennenswerte Sprengwirkung besitzt.

[0020] Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper bereitzustellen, das einerseits die Rückstandsproblematik nicht aufweist, sich aber andererseits in Granulatform in die zu verpressenden Gemische einarbeiten läßt, ohne dabei seine wirksame Form zu verlieren. Ebenso bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper zu entwickeln.

[0021] Es wurde nun gefunden, daß die Stabilitätsprobleme eines auf Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm basierten Sprengmittelgranulats dadurch umgangen werden können, daß die Cellulose mit mikrokristalliner Cellulose oder anderen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen granuliert wird.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, das

a) 10 bis 95 Gew.-% Cellulose und/oder Cellulosederivate mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release Polymere, mit Ausnahme solcher Hilfsmittelgranulate, welche 40 Gew.-% Cellulose (50 µm Primärteilchengröße), 10 Gew.-% Granulat aus mikrokristalliner Cellulose (FMC), 28,2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 21,8 Gew.-% wasserfreie Zitronensäure enthalten.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Hilfsmittelgranulaten alle diejenigen Hilfs- und insbesondere Sprengmittel verstanden, die per se in feinteiliger Pulverform vorliegen und durch einen Sprühtrocknungs-, Granulier-, Agglomerier-, Kompaktier-, Pelletier- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt wurden. Hierzu zählen nicht nur Sprengmittel in granularer, sondern beispielsweise auch solche in coganulierter Form.

[0024] Die Begriffe "Teilchengröße" und "Primärteilchengröße" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Synonyme verwendet, wenn sie zur Beschreibung der Cellulose in Pulverform dienen. Die durch Granulierung der Cellulosepulver erhaltenen Granulate haben selbstverständlich Teilchengrößen, die größer sind als die Primärteilchengröße des eingesetzten Cellulosepulvers. Der Begriff "Teilchengröße" bzw. "Primärteilchengröße" bedeutet dabei, daß die entsprechenden Pulver ein Sieb der angegebenen Maschenweite vollständig passieren und weniger als 1 Gew.-% Rückstand, bezogen auf das gesiebte Pulver, auf dem Sieb zurücklassen.

[0025] Die Hilfsmittelgranulate der vorliegenden Erfindung weisen dabei eine Reihe von Vorteilen auf, die sie gegenüber herkömmlichen Sprengmitteln hervorheben. So sind Rückstandsprobleme auf Wäsche, die mit Waschmittelformkörpern gewaschen wurde, welche das erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulat enthielten, nicht zu beobachten. Auch quantitativ zeigen sich gegenüber ansonsten analog zusammengesetzten Waschmitteltabletten, die als Sprengmittel Cellulosegranulate aus Cellulose von Primärteilchengrößen oberhalb 150 µm enthielten, bessere Remissionswerte, höhere Weißgrade und ein verbesserter "weicher Griff" der Wäsche.

[0026] Die Cellulose, die als Komponente a) in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten enthalten ist, 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. Erfindungswesentlich ist eine Teilchengröße der Cellulose vor der Granulation von weniger als 100 µm, wobei Primärteilchengrößen unter 70 µm oder unterhalb von 50 µm bevorzugt sind. Als Komponente a) verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche che-

misch 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.

[0027] Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Komponente a) 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 die Komponente a). Besonders bevorzugt wird als Komponente a) reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Granulate als Komponente a) 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm.

[0028] Die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate enthalten mikrokristalline Cellulose und/oder die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 5 und 90 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat wobei solche Granulate ausgenommen sind, welche 40 Gew.-% Cellulose (50µm Primärteilchengröße), 10 Gew.-% Granulat aus mikrokristalliner Cellulose (FMC), 28,2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 21,8 Gew.-% wasserfreie Zitronensäure enthalten. Bevorzugt eingesetzte Mengen dieser Inhaltsstoffe liegen im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, wobei Mengen zwischen 20 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-% wiederum bevorzugt sind.

[0029] Als alleinige Komponente b) oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese Cellulose weist Primärteilchengrößen von ca. 5 µm auf und wurde zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktiert. Diese Kompakte sind stabil, lassen sich mit anderen Stoffen abmischen, ohne dabei in die Primärteilchen zu zerfallen und sind geeignet, ihrerseits mit der feinteiligen Cellulose {Komponente a)} stabile Hilfsmittelgranulate auszubilden, die bei der Abmischung mit anderen Stoffen stabil sind. Auf diese Weise ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein vollständig Cellulose-basiertes Hilfsmittelgranulat herzustellen, dem die Rückstandsproblematik herkömmlicher Cellulosedesintegrationsmittel nicht innewohnt. In der Waschflotte zerfallen diese Hilfsmittelgranulate in die Primärteilchen, wodurch keine Cellulosepartikel mit Teilchengrößen über 100 µm in der Waschflotte verbleiben.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Hilfsmittelgranulate, in denen als Komponente b) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat, enthalten sind.

[0030] Als Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln {alleinige Komponente b) oder Bestandteil derselben} können die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere enthalten, wobei die Verwendung von Hilfsstoffen, die neben ihrer Funktion, das Granulat mit der Cellulose zu stabilisieren, noch weitere Aufgaben im Wasch- und Reinigungsprozeß wahrnehmen, bevorzugt ist. Die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten enthalten sind, werden aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere ausgewählt.

[0031] Bevorzugt einzusetzende Komponenten b) aus dieser Gruppe sind die Bleichmittel und Bleichaktivatoren, wobei Hilfsmittelgranulate bevorzugt sind, die als Komponente b) 10 bis 70, vorzugsweise 20 bis 60 und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% eines Bleichmittels oder Bleichaktivators enthalten. Ein bevorzugtes Hilfsmittelgranulat enthält dabei als Bestandteil oder alleinigen Inhaltsstoff der Komponente b) den Bleichaktivator Tetraacetylenhendiämin (TAED).

[0032] Die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate weisen vorzugsweise keine Feinanteile unterhalb 0,1 mm auf und enthalten vorzugsweise insgesamt nur 0 bis 5 Gew.-% an Partikeln mit Teilchengrößen unter 0,2 mm. Bevorzugte Granulate bestehen zu mindestens 90 Gew.-% aus Partikeln mit einer Größe von mindestens 0,3 mm und höchstens 2,0 mm.

[0033] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate, bei dem

a) 10 bis 95 Gew.-% Cellulose und/oder Cellulosederivate mit Teilchengrößen unter 100 µm und

b) 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release-Polymere

unter kompaktierenden Bedingungen granuliert werden mit Ausnahme solcher Hilfsmittelgranulate, welche 40 Gew.-% Cellulose (50 µm Primärteilchengröße), 10 Gew.-% Granulat aus mikrokristalliner Cellulose (FMC), 28,2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 21,8 Gew.-% wasserfreie Zitronensäure enthalten.

[0034] Hierzu werden die Komponenten a) und b) vermischt, wobei die Cellulose aufgrund der Rückstandsproble-

matik den genannten Teilchengrößekriterien entsprechen muß, während die Komponente b) hinsichtlich der Teilchengröße keinen Beschränkungen unterliegt. Im Interesse einer intensiven und homogenen Durchmischung der beiden Komponenten kann es aber vorteilhaft sein, vor dem Kompaktiervorgang die Komponente b) ebenfalls auf Teilchengrößebereiche unter 1 mm, insbesondere unter 500 µm und besonders bevorzugt unter 200 µm zu vermahlen.

[0035] Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen kann nach sämtlichen dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich die unterschiedlichsten Apparate zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen. Die Granulation unter kompaktierenden Bedingungen ist im Rahmen dieser Anmeldung mit Ausdrücken wie Granulation, Agglomeration, Kompaktierung, Extrusion und Pelletierung gleichzusetzen.

[0036] Als Apparate, in denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, eignen sich beispielsweise die unterschiedlichsten Mischertypen wie beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), 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). Weitere geeignete Granulieraapparate sind Pelletpressen, die in bevorzugten Ausführungsformen als Ringmatrizenpressen eingesetzt werden. Als besonders vorteilhaft und im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt hat sich die Walzenkompaktierung erwiesen, bei der man das trockene Vorgemisch der Komponenten a) und b) durch zwei im gegenläufigen Sinn rotierende Walzen zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vermahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

[0037] Es folgt eine kurze Beschreibung der als Komponente b) einzusetzenden Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivator, der Schaumhibitoren und der soil-release-Polymere nacheinander beschrieben werden.

[0038] Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulaten und im Verfahren zur Herstellung dieser Hilfsmittelgranulate als alleiniger Bestandteil oder Inhaltsstoff der Komponente b) enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12} - C_{14} -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. 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.

[0042] 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.

[0043] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstan-
den ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0044] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind bei-
spielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0045] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren als alleiniger Bestandteil oder als Inhaltsstoff der Komponente b) eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoe-
säure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atom-
zahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyllethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexa-
hydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykole, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbeson-
dere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxyben-
zolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Al-
kohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0046] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleich-
katalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Über-
gangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe
oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mangelnde Offenbarung-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoff-
haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0047] Als Schauminhibitoren, die Bestandteil der Komponente b) sein können, oder alleine als Komponente b) Verwendung finden, kommen beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft in Betracht, die einen ho-
hen Anteil an C_{18-24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidische Schauminhibitoren sind z.B. Organopolysilo-
xane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit
Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, beispielsweise solche aus Siliko-
nen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw.
dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylen-
diamiden bevorzugt.

[0048] Zusätzlich können die Mittel als Komponente b) oder deren Bestandteil auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit 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 ölund fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlö-
senden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-
propylcellulose 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 be-
kannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere
aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizier-
ten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der
Terephthalsäure-Polymere. Bevorzugt einsetzbar ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Carboxymethylstär-
ke (CMS) als Komponente b) oder als ein Bestandteil dieser Komponente.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform sieht die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittel-
granulate für wasch- und reinigungsaktive Formkörper als Desintegrationsbeschleuniger in solchen Wasch- und Rei-
nigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmitteltabletten, vor.

[0050] Die Erfindung betrifft somit auch wasch- und reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Waschmitteltablet-
ten, die 1 bis 40, vorzugsweise 2,5 bis 30 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Hilfsmittel-
granulats enthalten.

[0051] Diese Formkörper werden durch Vermischen des Hilfsmittelsgranulats mit den übrigen Bestandteilen des
Wasch- und Reinigungsmittels und nachfolgendes formgebendes Verpressen erhalten.

[0052] 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 Aus-
bildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seiten-

flächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0053] Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

[0054] 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.

[0055] 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.

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

[0059] Neben dem erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulat, das die Desintegration der wasch- und reinigungsaktiven Formkörper erleichtert und beschleunigt, können die erfindungsgemäßen Formkörper sämtliche üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten. Werden erfindungsgemäße Hilfsmittelgranulate verwendet, die als Komponente b) bestimmte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so kann auf die weitere Zugabe dieser Stoffe bei der Herstellung des Formkörpers verzichtet werden. Es kann aber auch bevorzugt sein, solche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sowohl als Komponente b) in die Hilfsmittelgranulate als auch zusätzlich in den Formkörper einzuarbeiten. Neben den bereits oben als Bestandteil des Hilfsmittelgranulats genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Formkörper weitere Bestandteile enthalten, die nicht über das Hilfsmittelgranulat in den Formkörper eingebracht werden. Als wasch- und reinigungsaktive Substanzen, die in die Formkörper inkorporiert werden, sind hier insbesondere Tenside und Enzyme zu nennen.

[0060] In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

[0061] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0062] Weitere geeignete Anionenside 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.

[0063] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -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 C_{12-16} -Alkylsulfate und C_{12-15} -Alkylsulfate sowie C_{14-15} -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 Anionenside.

[0064] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -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.

[0065] Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0066] 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.

[0067] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kaliumoder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumoder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0068] 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 C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl

sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine 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.

[0069] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten 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 Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0070] 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.

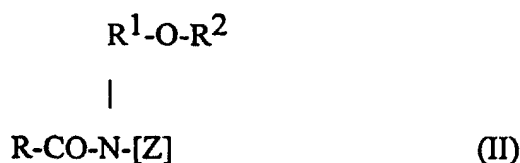
[0071] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylester in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0075] 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.

[0076] 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-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0077] Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren ("Hydrosalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung derjenigen der Hilfsmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein.

[0078] Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper, weisen durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulats hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Durch die Kompaktierung des Desintegrationshilfsmittels mit einem Waschmittel-Inhaltsstoff wird eine breitere Verteilung des Hilfsmittelgranulats im gesamten Formkörper erreicht. Die verbesserte Desintegration kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Wascht Temperatur maximal 40 °C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25 °C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im Beispielteil beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute auf. Zerfallzeiten von weniger als 3 Minuten im Becherglastest reichen aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschativformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen in die Waschflotte einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird. Die Lösezeiten der Formkörper in der Waschmaschine betragen vorzugsweise weniger als 8 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten.

[0079] Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Hilfsmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

Beispiele

[0080] Durch Walzenkompaktierung und einen nachfolgenden Mahl- und Siebprozeß wurden die erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate 1, 2 und 3 sowie die Vergleichsbeispiele 4, 5 und 6 hergestellt, die eine Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 aufwiesen.

[0081] Die Vergleichsbeispiele enthielten dabei entweder eine ungeeignete Komponente a) (zu große Primärteilchengröße, Beispiel 4), ungeeignete Komponenten b) (Beispiel 6: zusätzliches Sprudelsystem, welches kein üblicher Inhaltsstoff von Wasch- und Reinigungsmittel ist) bzw. gar keine Komponente b) (Beispiel 5)

[0082] Im Falle des Vergleichsbeispiels 5 konnte kein stabiles Granulat erhalten werden. Schon vor dem Verpressen

EP 1 007 616 B1

zum Waschmittelformkörper bei der Abmischung mit den übrigen Inhaltsstoffen zerfällt das erhaltene "Granulat" wieder in die Primärteilchen. In einem weiteren Vergleich wurde von vornherein nicht granuliert, feinpulvrige Cellulose (50 µm) eingesetzt, die völlig analoge Werte für Tablettenhärte und Zerfallszeiten (Tabelle 3) wie das Vergleichsbeispiel 5 lieferte.

Tabelle 1:

Hilfsmittelgranulate [Gew.-%]:						
Hilfsmittelgranulat	1	2	3	4	5	6
Cellulose (50µm Primärteilchengröße)	80%	50%	40%		100%	40%
Cellulose (150µm Primärteilchengröße)				100%		
Granulat aus mikrokr. Cellulose (FMC)		50%	10%			10%
NaHCO ₃						28,2%
Zitronensäure, wasserfrei						21,8%
Carboxymethylstärke	20%					
TAED			50%			

[0083] Die auf diese Weise hergestellten Hilfsmittelgranulate wurden mit weiteren Komponenten zu einem fertigen Wasch- und Reinigungsmittel abgemischt, wobei als Basisgranulat ein Pulver folgender Zusammensetzung diente:

Tabelle 2:

Basisgranulat [Gew.-%]	
	Menge
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	15,4
C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol mit 3 bis 7 EO	7,9
Seife	1,0
optischer Aufheller	0,2
Natriumcarbonat	13,9
Natriumsilikat	4,3
Cobuilder H40	4,9
HEDP	0,6
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	25,5
Na-Perborat-Monohydrat	18,3
Wasser	8,0

[0084] Cobuilder H 40 ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer der Fa. Stockhausen HEDP ist das Natriumsalz der Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure

[0085] Die abgemischten Wasch- und Reinigungsmittel wurden anschließend in einer Tablettenpresse zu Tabletten verpreßt. Die Härte der Tabletten wurde 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.

[0086] Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 25°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen.

[0087] Die Zusammensetzung der Tabletten sowie die experimentellen Daten zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3:

Waschmitteltabletten [Zusammensetzung in Gew.-%]						
Tablette	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 6
Hilfsmittel	5%	4%	10%	4%	4%	8%
Basisgranulat	81,25%	82,25%	81,25%	82,25%	82,25%	78,25%
Enzym	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
TAED	7%	7%	2%	7%	7%	7%
Schauminhibitor	3,5%	3,5%	3,5%	3,5%	3,5%	3,5%
soil-release-Polymer	0,75%	0,75%	0,75%	0,75%	0,75%	0,75%
Tablettenhärte	33 N	20 N	30-35 N	30-35 N	25 N	25 N
Tablettenzerfall	20 sec	58 sec	5-10 sec	5-10 sec	> 5 min	> 5 min

[0088] Das Vergleichsbeispiel 4 zeigt sowohl bei der Tablettenhärte als auch im Zerfallstest vergleichbare Werte mit den erfindungsgemäßen Beispielen 1, 2 und 3. Um die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Hilfsmittelgranulate in Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörpern zu zeigen, wurden folgende Waschversuche durchgeführt:

[0089] In die Einspülkammer einer Waschmaschine wurden 2 Tabletten (je 40 g) gegeben. Die Maschine wurde mit 3,5 kg dunkelblauen Frotteehandtüchern beladen und unter folgenden Bedingungen betrieben: Leitungswasser von 23°C (äquivalent 230 mg CaO/l), Waschttemperatur 60°C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1 : 5,7, dreimaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen. Die getrockneten Handtücher wurden nach 10 Wäschen nach folgenden Kriterien beurteilt:

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände
 Note 2: tolerierbare, vereinzelte, nicht störende Rückstände
 Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände
 ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

[0090] Zusätzlich wurde die Einspülkammer nach dem Waschvorgang geöffnet und visuell beurteilt. Hierbei bedeuten:

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände, komplett eingespült
 Note 2: tolerierbare, vereinzelte, nicht störende Rückstände, sehr fein verteilt
 Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände
 Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge, Agglomerat- und Klumpenbildung,

[0091] Die einzelnen Waschmitteltabletten wurden wie folgt beurteilt:

Tabelle 4:

visuelle Beurteilung des Rückstandsverhaltens						
Tablette	1	2	3	4	5	6
getrocknetes Handtuch	2	2	2	5	*	*
Einspülkammer	1	1	1	1	> 10	> 10

*) Bedingt durch die extrem langen Zerfallszeiten der Beispieltabletten 5 und 6 zeigen diese keinen Zerfall in der Einspülkammer und lassen sich über die Einspülkammer der Waschmaschine nicht einspülen. In der Einspülkammer finden sich nach dem Waschgang die Tabletten nahezu unverändert wieder, weshalb auf den behandelten Textilien keine Rückstände beobachtet werden können.

Tabelle 4: (fortgesetzt)

visuelle Beurteilung des Rückstandsverhaltens						
Tablette	1	2	3	4	5	6
Summe	3	3	3	6	> 10	> 10

[0092] Die erfindungsgemäßen Formkörper 1, 2 und 3 zeigen durch die Verwendung der feinteiligen Cellulose in Verbindung mit sehr gutem Tablettenzerfall (siehe Tabelle 3) die besten Rückstandswerte. Das nicht-erfindungsgemäße Beispiel 4, das ebenfalls eine gute Zerfallsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 3) aufweist, schneidet durch den Einsatz der Cellulose mit 150 µm Primärteilchengröße deutlich schlechter ab: Die Celluloserückstände auf der Wäsche sind visuell als störende Rückstände klar zu erkennen.

Patentansprüche

1. Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsaktive Formkörper, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt von

a) 10 bis 95 Gew.-% Cellulose und/oder Cellulosederivate mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release Polymere, mit Ausnahme solcher Hilfsmittelgranulate, welche 40 Gew.-% Cellulose (50 µm Primärteilchengröße), 10 Gew.-% Granulat aus mikrokristalliner Cellulose (FMC), 28,2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 21,8 Gew.-% wasserfreie Zitronensäure enthalten.

2. Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mikrokristalline Cellulose und/oder die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat, im Granulat enthalten sind.

3. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente b) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose, bezogen auf das Hilfsmittelgranulat, im Granulat enthalten sind.

4. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente b) 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% eines Bleichmittels oder Bleichaktivators eingesetzt werden.

5. Hilfsmittelgranulat nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Bleichaktivator Tetraacetylenhildiamin (TAED) eingesetzt wird.

6. Hilfsmittelgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komponente a) 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 60 Gew.-% Cellulose mit einer Teilchengröße unter 70 µm, vorzugsweise unter 50 µm, eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** man

a) 10 bis 95 Gew.-% Cellulose und/oder Cellulosederivate mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln aus der Gruppe der Gerüststoffe, der Bleichmittel und Bleichaktivatoren, der Schauminhibitoren und der soil-release Polymere,

unter kompaktierenden Bedingungen granuliert, mit Ausnahme solcher Hilfsmittelgranulate, welche 40 Gew.-% Cellulose (50 µm Primärteilchengröße), 10 Gew.-% Granulat aus mikrokristalliner Cellulose (FMC), 28,2 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat und 21,8 Gew.-% wasserfreie Zitronensäure enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man

a) 10 bis 95 Gew.-% Cellulose mit Teilchengrößen unter 100 µm

b) 5 bis 90 Gew.-% mikrokristalliner Cellulose und/oder eines oder mehrerer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln

durch Walzenkompaktierung zu einer blattförmigen Schülpe kompaktiert, die durch nachfolgende Vermahlung und Siebung auf Granulate mit Teilchengrößen unter 2 mm gebracht wird.

9. Verwendung von Hilfsmittelgranulaten für wasch- und reinigungsaktive Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als Desintegrationsbeschleuniger in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, insbesondere Waschmittletabletten.

10. Wasch- und reinigungsaktiver Formkörper, insbesondere Waschmittletabletten, enthaltend 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% eines Hilfsmittelgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

11. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Formkörper über die Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

Claims

1. Auxiliary granules for washing- and cleaning-active moulded articles, **characterized by** a content of

a) from 10 to 95% by weight of cellulose and/or cellulose derivatives with particle sizes below 100 µm

b) from 5 to 90% by weight of microcrystalline cellulose and/or one or more ingredients of detergents and cleaners from the group of builders, bleaches and bleach activators, foam inhibitors and soil-release polymers, with the exception of those auxiliary granules which comprise 40% by weight of cellulose (primary particle size 50 µm), 10% by weight of granules of microcrystalline cellulose (FMC), 28.2% by weight of sodium hydrogen-carbonate and 21.8% by weight of anhydrous citric acid.

2. Auxiliary granules according to Claim 1, **characterized in that** the microcrystalline cellulose and/or the ingredients of detergents and cleaners are present in the granules in amounts between 10 and 70% by weight, preferably between 20 and 60% by weight and in particular between 30 and 50% by weight, based on the auxiliary granules.

3. Auxiliary granules according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that**, as component b), from 5 to 70% by weight, preferably from 10 to 60% by weight and in particular from 20 to 50% by weight, of microcrystalline cellulose, based on the auxiliary granules, are present in the granules.

4. Auxiliary granules according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that**, as component b), from 10 to 70% by weight, preferably from 20 to 60% by weight and in particular from 30 to 50% by weight, of a bleach or bleach activator are used.

5. Auxiliary granules according to Claim 4, **characterized in that** the bleach activator used is tetraacetythylenediamine (TAED).

6. Auxiliary granules according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that**, as component a), from 15 to 80% by weight, preferably from 20 to 70% by weight and in particular from 25 to 60% by weight, of cellulose with a particle size below 70 µm, preferably below 50 µm, are used.

7. A process for the preparation of auxiliary granules for washing- and cleaning-active moulded articles according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that**

a) from 10 to 95% by weight of cellulose and/or cellulose derivatives with particle sizes below 100 µm

b) from 5 to 90% by weight of microcrystalline cellulose and/or one or more ingredients of detergents and cleaners from the group of builders, bleaches and bleach activators, foam inhibitors and soil-release polymers

are granulated under compacting conditions, with the exception of those auxiliary granules which comprise 40% by weight of cellulose (primary particle size 50 µm), 10% by weight of granules of microcrystalline cellulose (FMC), 28.2% by weight of sodium hydrogencarbonate and 21.8% by weight of anhydrous citric acid.

8. Process according to Claim 7, **characterized in that**

a) from 10 to 95% by weight of cellulose with particle sizes below 100 µm

b) from 5 to 90% by weight of microcrystalline cellulose and/or one or more ingredients of detergents and cleaners

are compacted by roller compaction to give a leaf-shaped slug, which is converted into granules with particle sizes below 2 mm by subsequent grinding and screening.

9. Use of auxiliary granules for washing- and cleaning-active moulded articles according to one of Claims 1 to 6 as disintegration accelerators in detergent and cleaner moulded articles, in particular detergent tablets.

10. Washing- and cleaning-active moulded articles, in particular detergent tablets, comprising from 1 to 40% by weight, preferably from 2.5 to 30% by weight and in particular from 5 to 20% by weight, of auxiliary granules according to one of Claims 1 to 6.

11. Washing process using a moulded article according to Claim 10, **characterized in that** the moulded article is introduced into the wash liquor via the drawer of a domestic washing machine.

Revendications

1. Granulés adjuvants pour corps moulés à action détergente et lavante, **caractérisés en ce qu'ils** comprennent

a) 10 à 95 % en poids de cellulose et/ou de dérivés cellulosiques ayant une taille des particules inférieure à 100 µm

b) 5 à 90 % en poids de cellulose microcristalline et/ou d'un ou de plusieurs ingrédients choisis parmi les agents détergents et lavants du groupe des builders, les agents de blanchiment et les activateurs de blanchiment, les inhibiteurs de moussage et les polymères antisouillure, à l'exception des granules adjuvants qui contiennent 40 % en poids de cellulose (taille des particules primaires 50 µm), 10 % en poids de granules constitués de cellulose microcristalline (FMC), 28,2 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium et 21,8 % en poids d'acide citrique anhydre.

2. Granulés adjuvants selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent la cellulose microcristalline et/ou les ingrédients d'agents détergents et lavants en des proportions comprises entre 10 et 70 % en poids, de préférence entre 20 et 60 % en poids et en particulier entre 30 et 50 % en poids, par rapport aux granulés adjuvants.

3. Granulés adjuvants selon la revendication 1 ou 2, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, en tant que composant b), de 5 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 20 à 50 % en poids de cellulose microcristalline, par rapport aux granulés adjuvants.

4. Granulés adjuvants selon la revendication 1 ou 2, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, en tant que composant b), de 10 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids et en particulier de 30 à 50 % en poids d'un agent de blanchiment ou d'un activateur de blanchiment.

5. Granulés adjuvants selon la revendication 4, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, en tant qu'activateur de blanchiment, de la tétraacétyléthylène-diamine (TAED).

6. Granulés adjuvants selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, en tant que composant a), de 15 à 80 % en poids, de préférence de 20 à 70 % en poids et en particulier de 25 à 60

EP 1 007 616 B1

% en poids de cellulose ayant une taille des particules inférieure à 70 µm, de préférence inférieure à 50 µm.

7. Procédé de réparation de granulés adjuvants pour corps moulés à action détergente et lavante, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet

a) 10 à 95 % en poids de cellulose et/ou de dérivés cellulosiques ayant une taille des particules inférieure à 100 µm

b) 5 à 90 % en poids de cellulose microcristalline et/ou un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les agents détergents et lavants du groupe des builders, les agents de blanchiment et les activateurs de blanchiment, les inhibiteurs de moussage et les polymères antisoieillance,

à une granulation dans des conditions de compactage, à l'exception des granulés adjuvants qui contiennent 40 % en poids de cellulose (taille des particules primaires 50 µm), 10 % en poids de granulés constitués par de la cellulose microcristalline (FMC), 28,2 % en poids d'hydrogénocarbonate de sodium et 21,8 % en poids d'acide citrique anhydre.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on compacte

a) 10 à 95 % en poids de cellulose ayant une taille des particules inférieure à 100 µm

b) 5 à 90 % en poids de cellulose microcristalline et/ou un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les agents détergents et lavants

par compactage à l'aide de cylindres, de façon à obtenir une ébauche en forme de feuille, que l'on transforme, par broyage et criblage consécutifs, en granulés ayant une taille des particules inférieure à 2 mm.

9. Utilisation de granulés adjuvants pour corps moulés à action détergente et lavante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, en tant qu'accélérateurs de désintégration dans des corps moulés d'agents détergents et lavants, en particulier dans des pastilles de lessive.

10. Corps moulé à action détergente et lavante, en particulier pastille de lessive, contenant de 1 à 40 % en poids, de préférence de 2,5 à 30 % en poids et en particulier de 5 à 20 % en poids de granulés adjuvants selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

11. Procédé de lavage utilisant un corps moulé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le corps moulé est introduit dans le bain de lavage d'une machine à laver domestique par l'intermédiaire d'un dispositif d'introduction hydraulique.