

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 043 389 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.10.2000 Patentblatt 2000/41**

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

(21) Anmeldenummer: **99106369.4**

(22) Anmeldetag: **29.03.1999**

(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-52224 Stolberg/Rhld. (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Philippsen-Neu, Elke Dr.  
50765 Köln (DE)**  
• **Souren, Jürgen Dr.  
52224 Stolberg (DE)**

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

(54) **Sprenghmittelgranulat enthaltende Waschmitteltabletten**

(57) Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzungen in Form gepreßter Körper, enthaltend in relativ feiner Form, als Granulat und/oder Cogrulat übliche wasch- und/oder reinigungsaktive Stoffe, Gerüststoffe, Hilfs- und Zusatzstoffe und 3 bis 15 Gew.%, bezogen auf Gesamtgewicht der Zusammensetzungen, verdichtetes Sprenghmittelgranulat aus nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und/oder nicht wasserlös-

lichen, in Wasser quellbaren Cellulosederivaten und ein oder mehreren feinteiligen Polymere/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben, wobei das Sprenghmittelgranulat eine Schüttdichte von 100 g/l bis 800 g/l und eine spezifische Porosität von 600 bis 1000 ml/kg aufweist. Die Formkörper sind vorzugsweise phosphathaltige oder phosphatfreie Waschmitteltabletten, Bleichmitteltabletten oder Wasserenthärtungstabletten.

**EP 1 043 389 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung richtet sich auf gepreßte Formkörper von Wasch- und oder Reinigungsmittelzusammensetzungen, die infolge des enthaltenen Sprengmittelgranulats, das besonders gut Wasser unter Volumenvergrößerung aufnimmt und in das Innere weiterleitet, bei Kontakt mit Wasser rasch zerfallen.

**[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, z.B. mikrokristalline Cellulose, CMC, MC, Alginsäure, Carboxymethylamylopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Das Granulat wird durch herkömmliche Weise hergestellt, wie Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung wässriger Zubereitungen oder durch Granulieren, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung pulverförmiger Bestandteile. Die Staubfreiheit des Sprengmittelgranulats und der weiteren, zu Formkörpern zu verpressenden Bestandteile wird in diesem Dokument ausdrücklich betont. Die gepreßten Formkörper sollen im Laborversuch bei Kontakt mit Wasser ohne mechanische Einwirkung rasch zerfallen.

**[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 Smektiten 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.

In EP-A-846 756 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.

**[0009]** Aus EP-A-522 766 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 Alkali-Bicarbonaten und Alkalicarbonate.

**[0010]** EP-A-628 627 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.

**[0011]** In EP-A-799 886 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.

**[0012]** DE-A-197 09 991 beschreibt ein Sprengmittel für gepreßte Formkörper mit pulver- oder granulatförmigen Inhaltsstoffen, wobei dieses Sprengmittel kompaktiertes feinstteiliges Cellulosematerial, ggfs. in Kombination mit Tensiden, enthält. Das Volumen des Sprengmittels mit einer Teilchengröße von 0,2 bis 6 mm nimmt bei Kontakt mit Wasser zu und entfaltet dadurch in gepreßten Formkörpern Sprengwirkung, die zum schnelleren Zerfall der Formkörper beiträgt.

**[0013]** In der Summe zeigt der Stand der Technik eine ausgeprägte Optimierung des Sprengmittels für jeweils ausgewählte Formulierungen.

**[0014]** Bei der Formulierung von Wasch- und Reinigungsmitteln wird außerdem auf die Schwierigkeit der Mitverwendung von nichtionischen Tensiden hingewiesen. Die handelsüblichen Produkte dieser Tenside sind flüssig bis hochviskos und neigen bei Verdünnung zur Gelierung.

**[0015]** In WO 90/02165 wird dieses Problem durch die Herstellung von zwei Komponenten vor der Verpressung zu einem Formkörper gelöst, wobei in der einen Komponente die Gesamtmenge der Anionentenside, in der anderen Komponente die Hauptmenge der nichtionischen Tenside enthalten ist.

**[0016]** In EP-A 711 827 wird durch den Einsatz von Citrat, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist der Zerfall der Tablette in Gegenwart von nichtionischen Tensiden beschleunigt.

**[0017]** WO 95/21908 zeigt zur Lösung dieser Problematik einen Ansatz auf, bei dem amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Schichtsilikate in die Tabletten eingearbeitet sind, und die Tabletten Wasser maximal bis zu einer Menge enthalten, die die Inhaltsstoffe als Kristallwasser binden können.

**[0018]** In diesem Dokument wird auch besonders die Notwendigkeit der Konfektionierung der Formulierungen hervorgehoben.

**[0019]** Auch in der oben bereits erwähnten WO 98/40463 wird eine Behandlung der restlichen Bestandteile der Formulierung vor dem Zusammenmischen mit den Sprengmittelgranulaten beschrieben, wobei auf eine bevorzugt wasserfreie Behandlung hingewiesen wird. Diese spezielle Art der Behandlung erfordert in diesem Fall, daß Staubanteile unter 0,2 mm vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten möglichst vollständig abgetrennt werden, da es sonst zu einer Verschlechterung der Zerfallseigenschaften der Tabletten kommt.

**[0020]** Im Stand der Technik werden viele Ansätze zur Optimierung der Zerfallseigenschaften von wasch- und reinigungsaktiven Tabletten vorgeschlagen, jedoch sind die meisten Verbesserungen sehr Formulierungs-spezifisch und daher kaum universell anwendbar. Außerdem werden zur Optimierung der Formulierungseigenschaften häufig Materialien eingesetzt, die selbst wenig zur Waschleistung der Formulierungen beitragen.

**[0021]** Aufgabe der Erfindung ist es, gepreßte Formkörper von Wasch- und Reinigungsformulierungen bereitzustellen, die keine speziellen Behandlungen vor dem Verpressen erfordern enthalten und beim Einsatz in Dosierkammern häuslicher oder gewerblicher Waschmaschinen schnell und effektiv zerfallen.

**[0022]** Diese Aufgabe wird gelöst durch Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzungen in Form gepreßter Körper, enthaltend in relativ feiner Form, als Granulat und/oder Cogrulat übliche wasch- und/oder reinigungsaktive Stoffe, Gerüststoffe, Hilfs- und Zusatzstoffe und 3 bis 15 Gew.%, bezogen auf Gesamtgewicht der Zusammensetzungen, verdichtetes Sprengmittelgranulat aus nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und ein oder mehrere Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben, wobei das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew.% und eine spezifische Porosität von 600 bis 1000 ml/kg aufweist.

**[0023]** Vorzugsweise enthält das Sprengmittelgranulat noch ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside.

**[0024]** Die in Wasser quellbare Cellulose wird im Sprengmittelgranulat in Form von Cellulosefasern oder mikrokristalliner Cellulose eingesetzt, wobei die übermolekularen Strukturelemente die Form von Fibrillen aufweisen, in deren 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 Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

**[0025]** Die 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 kann von 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate können im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l liegen.

**[0026]** Die Teilchengröße der Cellulose kann zwischen 30 µm und 400 µm betragen, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 µm und 800 µm. Die Teilchengröße der Cellulosederivate kann zwischen 30 µm und 3000 µm betragen.

**[0027]** Der Anteil der Cellulose im Sprengmittelgranulat liegt zwischen 60 bis 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew.%.

**[0028]** In einer besonderen Ausführungsform des Sprengmittelgranulats werden auch regenerierte Cellulosen, wie Viskose verwendet.

**[0029]** Aufgrund ihres Wasseraufnahmevermögens sind in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether

und Celluloseester und gemischte Modifizierungen derselben ebenso verwendbar. Geeignete Celluloseether sind z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie modifizierte Carboxymethylcellulose. Außerdem können die Granulate in Wasser quellbare Cellulosederivate und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie carboxymethyl modifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind.

**[0030]** Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden.

**[0031]** In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivaten und/oder Stärke und/oder Stärkederivaten bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

**[0032]** Es können auch reine Cellulose und Cellulosederivate zusammen mit weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten wie z.B. Stärke und/oder Stärkederivaten im erfindungsgemäß zu verwendenden Granulat vorhanden sein.

**[0033]** In Kombination mit Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten sind 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. Die Polymere können als feinteilige Polymere und/oder als lösliche Polymere in wässriger Lösung eingesetzt werden. 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 (Meth)acrylsäure und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie z.B. 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.

**[0034]** 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. Beispiele für geeignete Polymerisate finden sich in DE 43 00 772, DE 42 21 371 und WO 95/17444.

**[0035]** Die Salzbildung erfolgt vorzugsweise mit Kationen von Alkali, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen.

**[0036]** Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung des Granulats bevorzugt in Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiligen Pulver eingesetzt werden.

**[0037]** 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.

**[0038]** 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.

**[0039]** Der Anteil der Polymeren/Copolymeren im Sprengmittel liegt zwischen 1 und 40 Gew.%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.%.

**[0040]** Geeignete Co-Bindemittel, die gleichzeitig einen Tensidcharakter haben, sind auch sogenannte Polymertenside. Hierunter werden Reaktionsprodukte verstanden, die neben den typischen Polymerstrukturen der zuvor genannten Bindemittelpolymere zusätzliche, eine Tensidwirkung entfaltende Strukturelemente aufweisen. Beispiele hierfür sind Pfropfpolymere mit alkoxiliertem Fettalkohol oder carboxylathaltige Polymere mit Methoxyalkylenoxid-Monomereinheiten, ferner Maleinsäure/Vinylether/längerkettige Fettamin-Copolymere sowie Halbamide von Maleinsäurecopolymeren und Copolymere von Acrylsäure mit langkettigen Acrylaten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten

die Polymertenside Alkylenoxideinheiten. Die Polymertenside können auch allein, also ohne polymere Bindemittelkomponente und ohne Tensidkomponente in die Sprengmittelgranulate eingearbeitet werden. Als Zusatzkomponente werden die Polymertenside mit einem Anteil von bis zu 30 Gew.% im Sprengmittelgranulat enthalten sein, als Alleinkomponente mit 1 bis 40 Gew.%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew.%.

**[0041]** Die Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate werden mit Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben im Granulat kombiniert, das Gewichtsverhältnis kann von 50:1 bis 2:1 betragen, vorzugsweise von 20:1 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 10:1.

**[0042]** Die Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate werden zusammen mit den Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben in Wasser vordispersiert, naß kompaktiert und granuliert und anschließend getrocknet. Durch die Feuchtgranulierung und das anschließende das Verdampfen des Wassers auf einen Restwassergehalt von 2 bis 8 Gew.% bezogen auf Gewicht des Granulats erhält dieses eine spezifische poröse Struktur bei der das Polymere/Copolymer von (Meth)acrylsäure oder deren Salz an der Oberfläche der Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten unter Verkrustung der Oberfläche angelagert ist.

**[0043]** Die poröse Struktur ergibt ein besonders günstiges Aufnahmeverhalten für Flüssigkeiten, im Falle von Wasser unter schneller Volumenzunahme.

**[0044]** Als spezifische Porosität wird bei der vorliegenden Erfindung die unter bestimmten Prüfbedingungen ermittelte Aufnahme von organischer Flüssigkeit, die ohne Quellen erfolgt verstanden. Die spezifische Porosität des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats beträgt von 600 bis 1000 ml/kg, bevorzugt 700 bis 900 ml/kg, besonders bevorzugt 850 ml/kg Granulat.

**[0045]** Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats erfolgt zunächst durch Mischen der erfindungsgemäßen Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firma Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt. Diese Vorcompounds bilden eine rieselfähige Ware, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 80 Gew.% hat. Der erforderliche Wassergehalt im Vorge-misch ist abhängig von der verwendeten Verdichtungseinrichtung. Ein Wassergehalt von mindestens 10 Gew.%, bevorzugt 20 Gew.% ist erforderlich, um eine gute Verdichtung zu erzielen. und eine hohe Flüssigkeitsaufnahme im späteren Trockengranulat zu garantieren. Bei Wassergehalten zwischen 60 und 80 Gew.% ist darauf zu achten, daß es bei bestimmten Verdichtungsapparaten, wie etwa der Ringmatritzenpresse während des Preßvorgangs dazu kommen kann, daß das Wasser aus der Mischung gedrückt werden kann, wohingegen in Extrudern keine derartigen Phänomene zu beobachten sind. D.h. die Verdichtungstechnik muß letztlich dem Wassergehalt der Vormischung angepaßt werden. Für Ringmatritzenpressen und Pelletierpressen hat sich ein Wassergehalt von 20 bis 60 Gew.%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.% bewährt.

**[0046]** Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäß zu verwendenden Granulats ist die abschließende Verdichtung wesentlich. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z.B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktats erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten oder Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

**[0047]** Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

**[0048]** Im Trocknungsvorgang wird der Wassergehalt von 2 bis 8 Gew.%, bevorzugt 2,5 bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.% eingestellt. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 bis 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 bis 100 °C) geeignet.

**[0049]** Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Dabei werden die Granulate auf eine Teilchengrößenverteilung von 0,05 bis 3 mm, bevorzugt 0,1 bis 1,5 mm eingestellt. Die Entfernung von Staubanteilen unter 0,1 mm kann z.B. mit üblichen Siebeinrichtungen durchgeführt werden.

**[0050]** Zur Verwendung als Sprengmittel für gepreßte Formkörper von Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzungen haben sich Kornfraktionen mit durchschnittlicher Korngröße 0,5 bis 3 mm, bevorzugt 1 bis 2 mm als besonders geeignet erwiesen. Diese Fraktionen können durch Sieben oder mittels Zyklonsichter erhalten werden, wobei darauf geachtet wird daß der Anteil an Überkorn und Feinstanteil (Unterkorn) möglichst gering ist. Die Anteile an Über- bzw. Unterkorn sollten aus prozeßtechnischen Gründen 5 Gew.% bezogen auf Gewicht der Kornfraktion nicht überschreiten. Granulat mit größeren Korngrößen wird nochmals dem Brechen zugeführt, entstandener Feinstaub wird in den Naßansatz zurückgeführt und nochmals zusammen mit einem folgenden Naßansatz kompaktiert.

**[0051]** Durch die Naßkompaktierung des erfindungsgemäß zu verwendende Granulats und das anschließende Trocknen bildet sich eine "Kruste" des Polymers/Copolymers auf den Cellulosefasern bzw. auf der mikrokristallinen Cellulose oder dem Cellulosederivat aus, die an den Berührungsstellen der einzelnen Fasern zu einer stabilen Aneinanderlagerung der einzelnen Fibrillen führt. "Kruste" bedeutet in der vorliegenden Erfindung ein nicht gleichmäßiger Überzug, der unregelmäßig dick oder dünn sein, oder an einzelnen Stellen fehlen kann. Die Anlagerung des Polymers/Copolymers an die Cellulosefibrillen erfolgt beim Aufbringen und durch das Trocknen des naßkompaktierten Granulats.

**[0052]** Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats hat sich die die Naßkompaktierung und anschließende Trocknung wesentlich erwiesen.

**[0053]** Völlig überraschend wurde gefunden, daß durch die Naßkompaktierung und das anschließende Trocknen der in Wasser zusammen mit dem Polymer/Copolymer vordispersierten Cellulose/Cellulosederivate und/oder Stärke/Stärkederivate ein Granulat erhalten wird, das sich durch eine spezifische Porosität auszeichnet, die die Sprengwirkung des Granulats besonders effektiv macht. Die Effizienz wird vermutlich durch die Kapillarwirkung der Poren und die darauf begründete schnelle Durchdringung des Granulats mit Wasser erreicht. Formkörper verschiedener Zusammensetzungen von Wasch- oder Reinigungs-Formulierungen, die ein solches erfindungsgemäß zu verwendendes Granulat enthalten, werden bei der Anwendung in Dosierkammern von häuslichen oder gewerblichen Waschmaschinen schnell und effektiv aufgesprengt.

**[0054]** Als weiteren Bestandteil kann das Granulat ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside enthalten, wobei nichtionische Tenside besonders bevorzugt sind.

**[0055]** Bei Mitverwendung von flüssigen Tensiden zu Herstellung des Granulats kann auch die Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate mit dem flüssigen Tensid/Tensidgemisch gemischt und dann das Polymer/Copolymer von (Meth)acrylsäure oder deren Salz eingemischt werden. Anschließend erfolgt Granulieren mit Wasser auf üblichen Einrichtungen, wobei sich die Einstellung eines Feuchtigkeitsgehaltes von 2 bis 8 Gew.% als besonders günstig erwiesen hat, und nach bekannten Arbeitsweisen mit anschließendem Verdichten mittels Walzwerken. Die gewünschten Kornfraktionen werden in gleicher Weise, wie beim Naßgranulieren beschrieben, erhalten. Unter- und Überkorn werden in die Granulierstufe bzw. Brechstufe zurückgeführt.

**[0056]** Die auf diese Weise erhaltene Struktur des Granulats ist der durch Naßgranulieren erhältlichen ähnlich, die spezifische Porosität ist jedoch etwas niedriger als bei der beschriebenen Naßgranulierung. Das Wasseraufnahme- und Quellverhalten ist jedoch sehr gut, denn Wasseraufnahme und Volumenzunahme erfolgen sehr schnell.

**[0057]** Die nichtionischen Tenside können ausgewählt werden aus Alkylpolyglucosiden, Fettsäure-Alkylolamiden, Fettsäure-Polyethylenglykolestern, Fettaminooxethylaten, Fettalkoholethoxylaten mit 3-15 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Saccharoseestern, z.B. Saccharosepalmitat, Pentaaerythrit-Partialester, die auch ethoxyliert sein können, sowie Alkylphenol-Polyethylenglykolethern und Phenolpolyethylenglykolethern (wenn diese im jeweiligen Land eingesetzt werden dürfen)

**[0058]** Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, lineare und verzweigte Alkybenzolsulfonate, Alkylglycerolether, Fettalkoholpolyethylenglycoethersulfate, Paraffinsulfonate, Alpha-Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, Phosphorsäureester und Fettalkoholethercarboxylate.

**[0059]** Die amphoteren Tenside sind ausgewählt aus Cocosfettsäureamidopropylbetain, modifizierten Imidazolinen und Fettsäureamidderivaten mit Betainstruktur.

**[0060]** Das Mengenverhältnis von Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und/oder Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben : Tensid kann von 100:1 bis 10:1 betragen. Bevorzugt sind Mengenverhältnisse von 100:1 bis 100:5.

**[0061]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulate haben Schüttgewichte von 100 g/l bis 500 g/l, vorzugsweise 150 g/l bis 450 g/l, ganz besonders bevorzugt 250 g/l bis 400 g/l und sind in den Formkörpern in Mengen von 3 Gew.% bis 15 Gew.% enthalten, vorzugsweise 5 Gew.% bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt mit 7 Gew.%.

**[0062]** Die Bestimmung der spezifischen Porosität (Flüssigkeitsaufnahme) des Sprengmittelgranulats erfolgt mittels einer bekannten Standardmethode zur Bestimmung des Maßes der Porosität von Feststoffen:

**[0063]** Prinzip der Meßmethode: Der Feststoff wird mit Dibutylphthalat (oder 2-Propanol) vollständig getränkt und anschließend die in den Poren aufgenommene Flüssigkeit nach einer definierten Zeit unter definierten Bedingungen durch Zentrifugieren entfernt. Die Menge an absorbiertem Dibutylphthalat (bzw. 2-Propanol) gilt als Maß für die Porosität des Feststoffs.

**[0064]** Genaue Durchführung: 3 bis 4 g der Probe werden in einen handelsüblichen tarierten Glasfiltertiegel G3 eingewogen und mit 10 ml Dibutylphthalat (bzw. 2-Propanol) versetzt. Diese Tiegel stellt man in ein Becherglas, dessen Boden mit Filterpapier ausgelegt ist, damit ein besseres Abfließen von überschüssigem Lösemittel erfolgen kann. Nach genau 5 Minuten werden die Glasfiltertiegel gewogen, anschließend in Tefloneinsätze gestellt und 5 Min. bei 1800 U/Min. (bei Dibutylphthalat) oder 800 U/Min (bei 2-Propanol) zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren werden die Tiegel den Tefloneinsätzen entnommen und wiederum gewogen.

**[0065]** Die Porosität wird gemäß folgender Formel (1) bestimmt:

$$P = \frac{(M2 - M1) \cdot 1000}{\delta \cdot E} \quad \text{Formel (1)}$$

P = Absorptionsvermögen in ml Lösemittel je kg Feststoff (Porosität)  
M2 = Gewicht des Tiegels mit feuchter Probe nach Zentrifugieren in g  
M1 = Gewicht des Tiegels mit trockener Probe mit Lösemittel in g  
δ = Dichte des eingesetzten Lösemittels (0,786 g/ml für 2-Propanol 1,050 g/ml für Dibutylphthalat)  
E = eingewogene Probenmenge in g

**[0066]** Die mit dieser Methode bestimmte spezifische Porosität des Sprengmittelgranulats beträgt 600 bis 1000 ml/kg, bevorzugt 700 bis 900 ml/kg, ganz besonders bevorzugt 850 ml/kg.

**[0067]** Das spezifische Wasseraufnahmevermögen des Sprengmittelgranulats kann gravimetrisch wie folgend bestimmt werden:

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-differenz eines nassen Beutels mit und ohne Granulat die Wasseraufnahme bestimmt. Für die Bestimmung kann destilliertes Wasser oder Wasser mit definierter Härte verwendet werden.

**[0068]** Die auf diese Weise bestimmbare Wasseraufnahme beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %.

**[0069]** Das 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.

**[0070]** Das 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.

**[0071]** 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.

**[0072]** Mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulat können Tabletten mit einer aus dem Stand der Technik nicht bekannten Festigkeit von über 50 N hergestellt und wirksam aufgesprengt werden.

**[0073]** Die Erfindung richtet sich auf gepreßte Formkörper von Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzungen, insbesondere Tabletten. Die Formkörper können aber auch Würfel, Quader, Kugeln und dergleichen sein, in denen das Granulat als Sprengmittel enthalten ist.

**[0074]** Die Raumform der Formkörper kann in ihren Dimensionen der Einspülkammer der Waschmaschine angepaßt sein, jedoch lassen sich alle sinnvollen handhabbaren Formen gestalten. Hierzu gehören z.B. auch zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt und Formkörper mit einer platten- oder tafelförmigen Struktur. Ein bevorzugter Formkörper besteht aus abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von einem solchen Riegel an Sollbruchstellen, die durch die kurzen dünnen Segmente dargestellt werden, abgebrochen und in die Einspülkammer der Maschine eingegeben werden können. Dies Prinzip des riegel-förmigen Formkörpers kann ebenfalls in anderen geometrischen Vieleck-Formen verwirklicht werden.

**[0075]** Eine derart hergestellte Tablette weist vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 120 g, besonders bevorzugt von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tablette üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Reinigungsmittel-tabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm, insbesondere zwischen 30 und 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere in Hinblick auf eine bessere Löslichkeit bevorzugt, mehrere, also mindestens zwei Tabletten mit gleicher oder verschiedener Zusammensetzung einzusetzen. In diesem Fall besitzen die Tabletten vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind.

**[0076]** Derartige als Formkörper ausgebildete Wasch- und/oder Reinigungsmittel Zusammensetzungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

**[0077]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine phosphathaltige Waschmitteltablette, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

53 bis 20 Gew.%	Natriumtripolyphosphat,
0 bis 5 Gew.%	andere organische Gerüststoffe,
12 bis 20 Gew.%	Peroxidbleichmittel,

# EP 1 043 389 A1

(fortgesetzt)

2 bis 6 Gew.%	Bleichaktivator(en),
8 bis 20 Gew.%	Tensid(e),
15 bis 5 Gew.%	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
3 bis 15 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
7 bis 9 Gew.%	übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

**[0078]** Bei einer anderen Ausführungsform ist der Formkörper eine phosphatfreie Waschmitteltablette, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

45 bis 20 Gew.%	Zeolith und/oder amorphe und/oder kristalline Disilikate,
2 bis 6 Gew.%	andere organische Gerüststoffe,
12 bis 20 Gew.%	Peroxidbleichmittel,
2 bis 6 Gew.%	Bleichaktivator(en),
8 bis 20 Gew.%	Tensid(e),
15 bis 4 Gew.%	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
3 bis 15 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
13 bis 9 Gew.%	übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

**[0079]** In einer weiteren Ausführungsform ist der Formkörper eine Wasserenthärtungstablette, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

10 bis 30 Gew.%	Zeolith,
20 bis 5 Gew.%	Disilikat
5 bis 15 Gew.%	polymeren organischen Gerüststoff,
10 bis 35 Gew.%	Na-Hydrogencarbonat,
30 bis 0 Gew.%	Zitronensäure/ Na-Citrat-Dihydrat,
3 bis 12 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
22 bis 3 Gew.%	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

**[0080]** Nach einer andere Ausführungsform der Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung ist der Formkörper eine Bleichmitteltablette, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

65 bis 20 Gew.%	Na-Carbonat/Disilikate,
15 bis 30 Gew.%	Peroxidbleichmittel,
4 bis 9 Gew.%	Bleichaktivator(en),
5 bis 10 Gew.%	Tensid(e),
3 bis 15 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
8 bis 16 Gew.%	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe

**[0081]** Für alle Ausführungsformen sind sowohl Mono-, wie auch Doppel- oder Dreifachtabletten bevorzugt.

**[0082]** Als Gerüststoffe kommen anorganische Substanzen wie Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolith in Betracht. Weitere Bestandteile des Buildersystems können Füllstoffe wie Alkalicarbonat, Bicarbonate z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, Sesquicarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, oder Citrat, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure sein. Häufig werden als Hilfsgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren und deren Natriumsalze sein.

**[0083]** Andere organische Gerüststoffe sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Maleinsäure, Terpolymere und Quattropolymere aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkohol und sulfogruppenhaltigen Vinylverbindungen.

**[0084]** Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet ist jedoch auch Zeolith NaX, Zeolith P, sowie Mischungen aus A, X und P. Der Zeolith kann entweder als sprühgetrocknetes Pulver oder als granulares Compound, das beispielsweise bis zu etwa 50 Gew.% andere Bestandteile wie nichtionische Tenside, Celluloseether und/oder polymere Polycarboxylate



enthält, zum Einsatz kommen. Geeignete pulverförmige 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.

**[0085]** Als organische Buildersubstanzen werden Polycarboxylate und/oder polymere Polycarboxylate, wie auch deren Säuren verwendet. Zu den Polycarbonsäuren bzw. den Polycarboxylaten gehören insbesondere die in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Zitronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (aus Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich die Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf Säuren beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000.

**[0086]** Insbesondere bevorzugt sind auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten (wie sie in DE-C-43 00 772 beschrieben sind) oder solche aus (Meth)acrylsäure, 2-Alkylallylsulfonsäure und Zuckerderivaten (wie in DE-C-42 21 381 beschrieben) oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und Monomeren mit Sulfonsäuregruppen (beschrieben in DE-A-19 516 957).

**[0087]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden vorzugsweise entweder als Pulver oder als granulare Compounds eingesetzt. Als granulare Compounds eignen sich beispielsweise solche, wie in der internationalen Patentanmeldung WO-A 92/13937 beschrieben sind.

**[0088]** Weitere geeignete Gerüststoffsysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beschrieben wird.

**[0089]** Weitere geeignete organische Gerüststoffe sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen erhalten werden können, wie z.B. in der europäischen Patentanmeldung EP-A-280 223 beschrieben ist. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Des weiteren sind Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 900 bis 30.000 geeignet, sowie carboxylierte Polysaccharide, Polyaspartate und Polyglutamat.

**[0090]** Auch Mischungen mit verschiedenen organischen Buildern wie z.B. Zitronensäure sind möglich.

**[0091]** Übliche Peroxidbleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure und Diperdodecandisäuren.

**[0092]** 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'-Tetraacetythyliendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

**[0093]** Bleichende Waschmitteltabletten enthalten Peroxy-Bleichmittel in Mengen von 12 bis 20 Gew.%. Tabletten, die zusätzlich zu Waschmittelformulierungen als Bleichmitteltabletten verwendet werden, enthalten dagegen Peroxy-Bleichmittel vorzugsweise in Mengen von 15 bis 30 Gew.%. Dabei kann ein Gehalt an Percarbonat in Mengen von 10 bis 20 Gew.% besonders vorteilhaft sein, wenn insbesondere bei niedrigen Percarbonatgehalten unterhalb 20 Gew.% noch weitere Peroxy-Bleichmittel eingesetzt werden.

**[0094]** Bleichende Tabletten zeichnen sich bevorzugt dadurch aus, daß sie 20 bis 65 Gew.%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.% von amorphen, teilkristallinen und/oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und 15 bis 30 Gew.% Peroxy-Bleichmittel enthält, jedoch kein Zeolith.

**[0095]** Als Tenside kommen anionische, nichtionische oder amphotere Tenside zum Einsatz. Diese können entweder wie oben beschrieben in das Sprenggranulat eingearbeitet sein, oder der Reinigungsmittelformulierung zugesetzt werden. In der Reinigungsformulierung sind Tenside entweder als käufliche Granulate einsetzbar, oder sie können in flüssiger Form auf einzelne Komponenten der Formulierung aufgebracht werden, bevorzugt auf die Gerüststoffe. Bevorzugt werden die flüssigen Tenside in die Formulierung durch Aufsprühen auf die Feststoffe eingebracht, wobei das Aufsprühen entweder auf einzelne Bestandteile, z.B. auf Soda, Cellulose, Silikat, Zeolith, Phosphate erfolgen kann, oder nach dem Mischen der Feststoffe der Formulierung auf das Feststoffgemisch.

**[0096]** 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.

**[0097]** Neben den oben bereits genannten anionischen Tenside kommen als Tenside vom Sulfonat-Typ vorzugsweise C<sub>9</sub> bis C<sub>13</sub> Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

**[0098]** Geeignet sind auch die Ester von Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

**[0099]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 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. Geht man dabei von fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Jodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Jodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzen mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A 91/09009 angegeben ist.

**[0100]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Außerdem 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 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis ca. 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkylsulfaten und insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

**[0101]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub> Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkohole mit 2 bis 4 EO sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 %.

**[0102]** Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub> Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettsäuren ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0103]** Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierten Fettsäureglycerinestern und/oder  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside

Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und  $\alpha$ -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

**[0104]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew. % in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Besonders sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew. % aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew. % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

**[0105]** Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form ihrer Natriumsalze vor.

**[0106]** 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. Besonders 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<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder 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, beispielsweise solche bis zu etwa 80 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0107]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> 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 ein Symbol für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise Glucose, darstellt. 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.

**[0108]** 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, besonders bevorzugt nicht mehr als die Hälfte von diesen.

**[0109]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R<sup>2</sup>-CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Die Waschmittel formulierungen enthalten die nichtionischen Tenside in einer bevorzugten Ausführungsform in Mengen bis zu 20 Gew. %.

**[0110]** Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze, die vorzugsweise bis zu 15 Gew. % in den Tabletten enthalten sind. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen derselben. Vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt.

**[0111]** Sonstige übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind:

In Wasser neutral reagierende anorganische Salze, vorzugsweise Sulfate und Chloride, insbesondere in Form ihrer Natrium- und/oder Calciumsalze; ihr Gehalt in der fertigen Waschmittelformulierung beträgt vorzugsweise bis zu etwa 20 Gew. %.

Tablettierhilfsmittel, z.B. Polyalkylenglykole und Magnesiumstearate. Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglykole, Hexametaphosphat, Phosphonate, Bentonite, Soil Release- und Soil Repellent-Verbindungen, Carboxymethylcellulosen, Löslichkeitsverbesserer, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, textilweichmachende Stoffe, sowie Farb- und Duftstoffe. Ihr Gehalt geht bevorzugt nicht über 10 Gew. % hinaus.

**[0112]** Die Zusammensetzungen können auch Komponenten enthalten, die die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus

Textilien positiv beeinflussen ("Soil Release Verbindungen"). Zu diesen öl- und fettlösenden Komponenten gehören z. B. nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.% und an Hydroxypropoxygruppen von 1 bis 15 Gew.%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycol-Terephthalaten.

**[0113]** Die Waschmittelformulierungen können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit einzelner Formulierungsbestandteile verbessern und damit die Auflösengeschwindigkeiten der Tabletten erhöhen. Zu diesen Bestandteilen gehören neben den beschriebenen Fettalkoholen mit 10 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol insbesondere Polyethylenglycole mit relativen Molmassen zwischen 200 und 6000.

**[0114]** Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C18-C24 Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind z.B. Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren können verwendet werden, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise werden die Schauminhibitoren, insbesondere paraffin- und silikonhaltige Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamin.

**[0115]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen und Cellulasen bzw. deren Gemische zum Einsatz. Besonders gut geeignet sind Enzyme, die aus Bacterienstämmen oder Pilzen, wie z.B. *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnen werden. Bevorzugt 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 zeigen sich in einigen Fällen als geeignet. Die Enzyme können ebenfalls an Trägerstoffe angelagert und/oder in Hüllstoffe eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil an Enzymen, Enzymmischungen oder Enzymgranulat kann z.B. etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.% betragen.

**[0116]** Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

**[0117]** Vergrauungsinhibitoren dienen dazu den von der Wäschefaser abgelösten Schmutz in der Waschflotte in Suspension zu halten und so das Vergrauen der Wäsche zu verhindern. Hierfür sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Des weiteren lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist verwendbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.% eingesetzt.

**[0118]** Die Formulierungen 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 Methanolaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Außerdem können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle enthalten sein, z.B. Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)diphenyls. Auch Gemische der genannten Aufheller finden Anwendung.

**[0119]** 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 die oben genannten Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

**[0120]** Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

**[0121]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert, ohne daß sie auf diese beschränkt werden soll. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

**[0122]** Beispiele 1 bis 5

Tabelle 1:

Beispiele für Zusammensetzungen phosphatfreier Waschmitteltabletten (alle Mengen in Gew.%).					
Beispiel	1	2	3	4	5
Bestandteil:					
Zeolith <sup>x)</sup>	2,0	1,0	1,0	26,0	31,0
Disilikat	35,0	35,0	30,0	2,0	2,0
Soda	4,2	9,3	10,2	8,6	10,8
Na-Citrat-Dihydrat	-	-	5,0	5,0	-
Copolymer <sup>xx)</sup> Na-Salz	3,5	3,0	3,0	2,3	3,5
Na-Percarbonat	19,0	16,0	17,0	19,0	17,0
TAED	5,0	4,0	4,0	5,0	4,5
Alkylbenzolsulfonat	2,5	-	2,5	7,0	6,8
Fettalkoholsulfat	10,5	12,0	10,0	8,0	7,0
Fettalkoholethoxylat	5,0	4,0	4,5	3,5	4,4
Entschäumer	1,5	1,4	1,5	1,5	1,4
Phosphonat	0,7	0,7	0,7	1,0	0,7
Enzyme	1,5	1,0	1,0	1,5	1,3
Soil-Release-Polymer	1,0	-	1,0	1,0	1,0
Carboxymethylcellulose	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sprengmittelgranulat	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
optische Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

x) Zeolith A oder P oder Kombinationen davon

xx) Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat

**[0123]** Die nichtionischen Tenside werden in flüssiger Form in die Waschmittelformulierung durch Aufsprühen auf das Disilikat oder das Zeolith eingebracht, ebenso wie ein Teil der anionischen Tenside. Weitere anionische Tenside werden als Granulat eingesetzt.

Beispiel 6 bis 10:

**[0124]**

Tabelle 2:

Beispiele für Zusammensetzungen phosphathaltiger Waschmitteltabletten (alle Mengen in Gew.%).					
Beispiel	6	7	8	9	10
Bestandteil:					
Na-tripolyphosphat	35,0	35,0	32,0	37,0	33,0
Zeolith A	3,0	2,0	2,0	2,0	1,5
Silikat <sup>x)</sup>	-	3,0	2,0	1,5	-
Soda	18,0	10,5	12,0	18,9	10,5
Na-Citrat-Dihydrat	-	-	5,0	-	7,0
Na-Percarbonat	15,0	17,0	16,0	14,0	18,0
TAED	3,0	4,0	4,0	2,0	4,0
Alkylbenzolsulfonat	5,0	3,0	4,0	2,4	-
Fettalkoholsulfat	8,0	11,0	9,0	11,0	14,0
Fettalkoholethoxylat	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0
Entschäumer <sup>xx)</sup>	1,4	1,5	1,4	1,3	1,5

x) Bentonit oder Na-Silikat

xx) auf Basis von Paraffin- und Silikonöl

# EP 1 043 389 A1

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Beispiele für Zusammensetzungen phosphathaltiger Waschmitteltabletten (alle Mengen in Gew.%).					
Beispiel	6	7	8	9	10
Bestandteil:					
Phosphonat 2016 D	1,0	1,0	1,0	0,5	-
Soil-Release-Polymer	-	1,0	0,6	-	-
Carboxymethylcellulose	1,0	1,4	1,4	1,0	1,0
Sprengmittelgranulat	7,0	8,0	6,0	7,0	7,0
optische Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Parfum	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2

**[0125]** Die nichtionischen Tenside werden in flüssiger Form in die Waschmittelformulierung durch Aufsprühen auf das Tripolyphosphat, das Soda oder die Carboxymethylcellulose eingebracht.

**[0126]** Beispiele 11 bis 14: Gepreßte Formkörper mit dem Verwendungszweck als a) Wasserenthärter der folgenden Zusammensetzung: Einsatzmenge in %

Tabelle 3

Beispiel	11	12	13	14
Rohstoff:				
Zeolith A	16,0	16,0	16,0	16,0
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat, Na-Salz	14,5	14,5	14,5	14,5
Schichtsilikat SKS-6	7,0	7,0	7,0	7,0
Soda	-	-	27,5	28,0
Natriumhydrogencarbonat	33,0	34,0	-	-
Natriumcitrat-Dihydrat	-	-	24,5	25,0
Zitronensäure	19,0	19,0	-	-
Polyethylenglycol 4000 bis 6000	2,5	2,5	2,5	2,5
Paraffinöl	1,0	-	1,0	-
Sprengmittelgranulat	7,0	7,0	7,0	7,0

**[0127]** Beispiel 15: Bestimmung der Festigkeit und Zerfallszeit einer phosphathaltigen Waschmitteltablette mit erfindungsgemäß eingesetztem Sprenggranulat.

**[0128]** Für die Bestimmung der Tablettenfestigkeit wird der Tablettenbruchfestigkeitstester vom Typ TB30/TBH30MD der Firma Erweka verwendet. Dabei wird die Bruchfestigkeit mittels eines Dehnungsmeßstreifens mit einer Kraftmeßdose bestimmt. Die Meßgenauigkeit beträgt +/- 1N. Nach entsprechender Programmierung wird die Tablette in die Meßeinrichtung eingelegt und der Meßvorgang gestartet. Das Gerät zeigt den Wert der Bruchfestigkeit an.

**[0129]** Die Tablettenzerfallszeit wird folgendermaßen bestimmt:

**[0130]** In ein Becherglas werden 500 ml Weichwasser mit einer Temperatur von 23°C gegeben. In 10 cm Höhe wird ein Metallsieb mit einer Maschenweite von 4 mm angebracht. In dem Becherglas wird ein Magnetrührstab mit ca. 200 U/min in Bewegung versetzt und von oben eine Tablette auf das Sieb aufgelegt. Die Zeit vom Beginn der Tablettenzugabe bis zum Zerfall der Tablette wird mit der Stoppuhr gemessen. Der Zerfall ist erreicht, wenn alle Tablettenteile durch das Sieb gefallen sind.

**[0131]** Die in Tabelle 4 angegebene Waschmittel formulierung wird mit den Sprengmittelgranulaten M1 bis M7 gemäß Tabelle 5 zu Tabletten verpreßt. Die Festigkeit und Zerfallszeit dieser Tabletten wird bestimmt.

Tabelle 4

Rohstoff	Menge in Gew.%
Na-tripolyphosphat	35
Na-Percarbonat	19
TAED	4

# EP 1 043 389 A1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Rohstoff	Menge in Gew.%
Alkylbenzolsulfonat	4
Fettalkoholsulfat	14
Soda	8
Entschäumer, optischer Aufheller, CMC*, Phosphonat	6
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	2
Enzyme	1
Fettalkoholethoxilat (C12/C14, E0=4,7)	2
Sprengmittelzubereitung M1-M7, bzw V1	5

\* Carboxymethylcellulose

Tabelle 5

Sprengmittel	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Cellulose*	50	50	45	50	47	40	50
Lineares PAA**	12,5	12,5	10	10	12,5	10	-
Vernetztes PAA***	-	-	-	2	-	-	-
Carboxymethylcellulose	-	-	15	5	10	20	-
Nio-Tensid#	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5	-
Polymertensid##	-	-	-	-	-	-	12,5
Wasser zur Kompakt. (Gew.%)	37	37	29,5	29,5	30,5	29,5	37,5
Schüttdichte (g/l)	335	335	335	335	335	335	335
Feuchte (Gew.%)	6	4	3	3	4	5	3
Staubanteil (Gew.%)	7	8	6	5	5	5	7

\* Cellulose mit einer Faserlänge von 150 µm

\*\* lineares Polycarboxylat mit einem mittleren Molgewicht von 40.000

\*\*\* vernetztes Polycarboxylat mit einem mittleren Molgewicht von ca. 2 Mio

# Fettalkoholtensid (C12/C14, E0=4,7)

## Polymertensid aus Acrylsäure/Maleinsäure mit 10 Gew.% gepropftem Alkylpolyglykosid

**[0132]** Als Vergleich V1 dient eine walzenkompaktierte Cellulose der Firma Degussa AG mit der Handelsbezeichnung Elcema G 250 (5% Feuchte, Schüttdichte 400 g/l).

**[0133]** Die erhaltenen Tablettenfestigkeiten und-zerfallszeiten sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Sprengmittel	Feuchte [Gew.%)	Festigkeit [N]	Zerfallszeit [s]
V1	5	58	52
M1	6	62	12
M2	4	65	9
M3	3	57	8
M4	3	63	10
M5	4	58	9
M6	5	59	7

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Sprengmittel	Feuchte [Gew. %]	Festigkeit [N]	Zerfallszeit [s]
M7	3	58	9

[0134] Tabelle 6 zeigt, daß sowohl die Zusammensetzung, als auch - bei gleicher Zusammensetzung - der Feuchtegehalt des Sprengmittelgranulats einen deutlichen Einfluß auf die Tablettenzerfallszeit haben. Sprengmittel mit dem bevorzugten Gehalt von 3 bis 5 Gew.% Feuchte zeigen die besten Tablettenzerfallszeiten.

### Patentansprüche

- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzungen in Form gepreßter Körper, enthaltend in relativ feiner Form, als Granulat und/oder Cogrulat übliche wasch- und/oder reinigungsaktive Stoffe, Gerüststoffe, Hilfs- und Zusatzstoffe und 3 bis 15 Gew.%, bezogen auf Gesamtgewicht der Zusammensetzungen, verdichtetes Sprengmittelgranulat aus nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und ein oder mehrere Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben, wobei das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew.% und eine spezifische Porosität von 600 bis 1000 ml/kg aufweist.
- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat noch ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside enthält.
- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Sprengmittelgranulat die in Wasser quellbare Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate und Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure in einem Gewichtsverhältnis von 50:1 bis 2:1, vorzugsweise von 20:1 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 vorhanden sind.
- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der kombinierten in Wasser quellbaren Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate und Polymere/Copolymere von (Meth)acrylsäure : flüssigen Tensid(en) von 100:1 bis 10:1 beträgt.
- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ein- bis dreiphasige phosphathaltige Waschmitteltablette ist, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

53 bis 20 Gew. %	Natriumtripolyphosphat,
0 bis 5 Gew. %	andere organische Gerüststoffe,
12 bis 20 Gew. %	Peroxidbleichmittel,
2 bis 6 Gew. %	Bleichaktivator(en),
8 bis 20 Gew. %	Tensid(e),
15 bis 5 Gew. %	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
3 bis 15 Gew. %	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
7 bis 9 Gew. %	übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ein- bis dreiphasige phosphatfreie Waschmitteltablette ist, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

45 bis 20 Gew. %	Zeolith und/oder amorphe und/oder kristalline
2 bis 6 Gew. %	Disilikate, andere organische Gerüststoffe,
12 bis 20 Gew. %	Peroxidbleichmittel,
2 bis 6 Gew. %	Bleichaktivator(en),



## EP 1 043 389 A1

(fortgesetzt)

5

8 bis 20 Gew.%	Tensid(e),
15 bis 4 Gew.%	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
3 bis 15 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
13 bis 9 Gew.%	übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

10

7. Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine einbis dreiphasige Wasserenthärtungstablette ist, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

15

10 bis 30 Gew.%	Zeolith,
20 bis 5 Gew.%	Disilikat
5 bis 15 Gew.%	polymeren organischen Gerüststoff,
10 bis 35 Gew.%	Na-Hydrogencarbonat,
30 bis 0 Gew.%	Zitronensäure/ Na-Citrat-Dihydrat,
3 bis 12 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
22 bis 3 Gew.%	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

20

8. Wasch- und/oder Reinigungszusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine einbis dreiphasige Bleichmitteltabelle ist, enthaltend bezogen auf Gesamtgewicht:

25

65 bis 20 Gew.%	Na-Carbonat/Disilikate,
15 bis 30 Gew.%	Peroxidbleichmittel,
4 bis 9 Gew.%	Bleichaktivator(en),
5 bis 10 Gew.%	Tensid(e),
3 bis 15 Gew.%	verdichtetes Sprengmittelgranulat und
8 bis 16 Gew.%	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 6369

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG
A	DE 197 39 384 A (HENKEL KGAA) 11. März 1999 (1999-03-11) * Seite 3, Zeile 2 - Seite 4, Zeile 65 * * Seite 9, Zeile 13 - Zeile 23 * * Ansprüche *	1-8	C11D17/00 C11D3/22 C11D3/37
D,A	WO 98 40463 A (HENKEL KGAA) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 7 - Seite 11; Ansprüche *	1-8	
A	DE 197 23 028 A (HENKEL KGAA) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * Seite 3, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 62 * * Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 *	1-8	
A	WO 98 55590 A (UNILEVER PLC) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) * Seite 7, Zeile 15 - Seite 10, Zeile 6 * * Seite 16, Zeile 15 - Seite 19, Zeile 11; Ansprüche 1-13 *	1-8	
D,A	WO 96 06156 A (HENKEL KGAA) 29. Februar 1996 (1996-02-29) * Seite 12, Absatz 1 - Absatz 2 * * Anspruch 1 *	1,5-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE C11D
D,A	EP 0 846 756 A (PROCTER & GAMBLE) 10. Juni 1998 (1998-06-10) * Ansprüche 1,2 *	1,5-8	
D,A	DE 197 09 991 A (HERZOG STEFAN) 17. September 1998 (1998-09-17) * Ansprüche *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. August 1999</b>	Prüfer <b>Serbetsoglou, A</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 (P4C03)

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

EP 99 10 6369

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

30-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19739384 A	11-03-1999	WO 9913042 A	18-03-1999
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
DE 19723028 A	10-12-1998	WO 9855575 A	10-12-1998
WO 9855590 A	10-12-1998	AU 8625398 A	21-12-1998
WO 9606156 A	29-02-1996	DE 4429550 A	22-02-1996
		AT 173758 T	15-12-1998
		DE 59504349 D	07-01-1999
		EP 0777721 A	11-06-1997
		ES 2126310 T	16-03-1999
		JP 10504349 T	28-04-1998
		US 5866531 A	02-02-1999
EP 0846756 A	10-06-1998	AU 5443698 A	29-06-1998
		WO 9824873 A	11-06-1998
DE 19709991 A	17-09-1998	WO 9840462 A	17-09-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82