

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 088 884 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.04.2001 Patentblatt 2001/14

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 17/00, C11D 1/02**

(21) Anmeldenummer: **00120368.6**

(22) Anmeldetag: **16.09.2000**

(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

(30) Priorität: **28.09.1999 DE 19946342**

(71) Anmelder:
**Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Fabry, Bernd, Dr.
41352 Korschenbroich (DE)**

(54) **Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit**

(57) Vorgeschlagen werden Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend oberflächenaktive Verbindungen und Sprengmittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Zusatzstoffe enthalten, die aus Aniontensiden als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen, mit der Maßgabe, daß die Hüllsubstanzen bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 10 g/l aufweisen.

EP 1 088 884 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft neue Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, welche sich durch einen Gehalt an Sprengmitteln und speziellen beschichteten Aniontensiden auszeichnen. Weiter beansprucht wird ein Verfahren zur Herstellung der Formkörper, die sich insbesondere für die Tablettenherstellung eignen.

10 **Stand der Technik**

- [0002]** Bislang werden Granulate anionischer Tenside, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, entweder durch Trocknung der entsprechenden wäßrigen Lösungen bzw. Pasten oder durch direkte Neutralisation der sauren Vorstufen des Tensids, also in der Regel der Sulfonsäuren bzw. Schwefelsäurehalbester gewonnen. Zur Herstellung der Feststoffe eignen sich
15 beispielsweise die Wirbelschichttrocknung, Sprühmischverfahren, sowie Trocknungen in der dünnen Schicht. Gemeinsam ist diesen Verfahren die Aufgabe, Produkte mit hohem Tensidgehalt herzustellen, um die Tenside in hohen Konzentrationen den Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln beimischen zu können. Dabei werden in die Feststoffe, bei denen es sich vorzugsweise um Granulate handelt, sowohl wasserlösliche (z.B. Natriumsulfat) als auch wasserunlösliche (z.B. Zeolith) Zuschlagstoffe eingearbeitet, die als Träger dienen. Auch weitere Zusatzstoffe, wie z.B. Entschäumer, Builder und dergleichen können mitverwendet werden. Als Folge der Herstellverfahren des Stands der Technik werden
20 die Zuschlag- bzw. Zusatzstoffe während der Formgebung, also beispielsweise bei der Herstellung von Tabletten, im wesentlichen homogen verteilt [vgl. z.B. **WO 94/18291**, **WO 94/18293** (Henkel)]. Detergentien dieser Art sind indes in ihren Eigenschaften keineswegs völlig zufriedenstellend, sondern zeigen eine starke Tendenz zum Verkleben und - zumal beim Einbringen in die Dosierkammer einer Waschmaschine - eine geringe Kaltwasserlöslichkeit.
- 25 **[0003]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Formkörper, speziell Tabletten für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, auf Basis anionischer Tenside zur Verfügung zu stellen, die bei der Herstellung eine geringere Tendenz zum Verkleben aufweisen und sich gleichzeitig durch eine verbesserte Löslichkeit, insbesondere in der Dosierkammer von Waschmaschinen und in kaltem Wasser, auszeichnen bzw. bei denen der Anteil an Sprengmitteln bei gleicher Löslichkeit reduziert werden kann.

30

Beschreibung der Erfindung

- [0004]** Gegenstand der Erfindung sind Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend oberflächenaktive Verbindungen und Sprengmittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Zusatzstoffe enthalten, die aus Aniontensiden als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen, mit der Maßgabe, daß die Hüllsubstanzen bei 20 °C eine
35 Wasserlöslichkeit von wenigstens 10 g/l aufweisen.
- [0005]** Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich unter Mitverwendung von beschichteten Aniontensiden Tabletten herstellen lassen, die gegenüber Vergleichsprodukten des Marktes eine so rasche Auflösung zeigen, daß sie nicht mehr in die Trommel, sondern direkt über die Einspülkammer der Waschmaschine eindosiert werden können. Die
40 Tabletten besitzen in der Herstellung zudem eine verminderte Klebrigkeit, so daß die Menge an Sprengmitteln gegenüber herkömmlichen Produkten verringert werden kann.

Anionische oberflächenaktive Verbindungen

- 45 **[0006]** Typische Beispiele für anionische Tenside, die den Kern der beschichteten Zusatzstoffe bilden, sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate,
50 Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische beschichtet. Der
55 Anteil der anionischen oberflächenaktiven Verbindungen an den Zusatzstoffen (= Kern) kann 20 bis 99, vorzugsweise 50 bis 95 und insbesondere 85 bis 90 Gew.-% betragen.
- [0007]** Bevorzugte **Alkylbenzolsulfonate** folgen der Formel (I),

R-Ph-SO₃X**(I)**

- 5 in der R für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.
- 10 **[0008]** Unter **Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten**, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel **(II)** folgen,

R²O-SO₃Y**(II)**

- 15 in der R² für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der
- 20 Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem Shop-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol[®] oder Neodol[®] erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91[®], 23[®], 25[®], 45[®]. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial[®] erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91[®],
- 30 111[®], 123[®], 125[®], 145[®].

Wasserlösliche Verbindungen

- [0009]** Die Zusatzstoffe enthalten die das Aniontensidkorn umhüllenden Substanzen - bezogen auf Feststoff - vorzugsweise in Gesamtmengen von 1 bis 25, bevorzugt von 5 bis 20 und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Hüllsubstanzen um Verbindungen, welche eine Wasserlöslichkeit bei 20 °C von mindestens 50 g/l und insbesondere 100 g/l aufweisen und dabei vorteilhafterweise weitere, für die Gesamtrezeptur nützliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Komplexierung von Härtebildnern und Schwermetallionen. Alternativ kann die Beschichtung auch aus der Schmelze erfolgen, solange die Hüllsubstanzen nach dem Trocken die erforderliche Wasserlöslichkeit aufweisen.
- 45 **[0010]** In einer ersten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei diesen Hüllstoffen um die **Salze anorganischer Mineralsäuren** handeln. Typische Beispiele sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure, wobei insbesondere die Alkalisulfat, Alkaliborate und -perborate, die verschiedenen Alkalisilicate („Wassergläser“) und Alkaliphosphate genannt werden sollen. Typische Beispiele sind Magnesiumsulfat-Heptahydrat oder Borax.
- 50 **[0011]** Ferner kommen auch die **Salze organischer Carbonsäuren** in Frage. Typische Beispiele sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze von Monocarbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, als da sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumacetat. Anstelle der Monocarbonsäuren können auch entsprechende C₂-C₆-Dicarbonsäuren eingesetzt werden, so daß als geeignete Hüllsubstanzen in gleicher Weise wie oben auch die entsprechenden Salze der Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Frage kommen. Schließlich können auch Salze hydroxyfunktionalisierter mehrwertiger Carbonsäuren eingesetzt werden, wie z.B. die oben genannten Salze von Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure. Hier ist ganz besonders der Ein-

satz von Alkalicitraten bevorzugt.

[0012] Als dritte Gruppe geeigneter Hüllsubstanzen seien die **wasserlöslichen Polymeren** genannt, bei denen es sich beispielsweise um Proteinhydrolysate, Polyamide, Polyacrylate und Polyurethane handeln kann. Auch Harnstoff und Polyharnstoff sind geeignet. Weiterhin in Frage kommen Saccharide und Polysaccharide, wie z.B. Saccharose, Maltose oder Stärkehydrolysate.

[0013] Die Formkörper können die beschichteten Aniontenside in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.

Herstellung der beschichteten Aniontenside

[0014] Die beschichteten Aniontenside lassen sich nach Verfahren herstellen, die bereits für die Produktion von Waschmitteln bekannt und Gegenstand einer weiteren Patentanmeldung der Anmelderin sind. Grundsätzlich wird dabei zunächst das Aniontensidkorn durch Trocknung und gegebenenfalls Granulierung einer entsprechenden wäßrigen Lösung oder Paste hergestellt, welches dann mit einer wäßrigen Lösung der Hüllsubstanz in Kontakt gebracht wird. Dies geschieht vorzugsweise bei höheren Temperaturen, wobei sich die Hüllsubstanz auf dem Korn niederschlägt und es ganz wesentlich dabei einschließt. Verallgemeinert erfolgt die Herstellung der beschichteten Aniontenside also dergestalt, daß man zunächst eine wäßrige Lösung oder Paste des Aniontensids trocknet und auf dem sich dabei bildenden Korn aus einer wäßrigen Lösung oder Schmelze eine Hüllsubstanz niederschlägt, gegebenenfalls während das Wasser verdampft. Es ist dabei natürlich sofort klar, daß sich das Verfahren einstufig oder auch zweistufig durchführen läßt. Im letzteren Fall wird man zunächst eine entsprechende Tensidlösung oder -paste trocknen und das getrocknete Pulver, bei dem es sich dann seinerseits auch um ein konventionelles Marktprodukt handeln kann, anschließend beschichten. Im einstufigen, vorzugsweise kontinuierlichen Verfahren werden entweder die wäßrigen Tensidlösungen oder -pasten oder aber die getrockneten Tensidpulver zusammen mit den Beschichtungsmitteln eingesetzt.

[0015] Bei der Trockeneinrichtung, in die die Tensidlösungen oder -pasten eingebracht, vorzugsweise versprüht werden, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden wäßrigen Lösungen oder Pasten in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. Es werden Aniontensidpulver erhalten, die dann in einem zweiten Schritt mit der erforderlichen Menge der Hüllsubstanzen in Form einer wäßrigen Lösung innig vermischt werden. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Firma Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Firma Schugi von Vorteil, bei denen man das Aniontensidpulver in der Mischkammer vorlegt und die wäßrigen Lösungen der Hüllstoffe aufdüst. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Aniontensidlösungen oder -pasten und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen.

[0016] Eine besonders bevorzugte Möglichkeit besteht dann, die wäßrigen Tensidvorprodukte einer **Wirbelschichtgranulierung** („SKET“-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Aniontenside sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wäßrige Zubereitung eingesetzt werden. Die wäßrigen Lösungen oder Schmelzen der Hüllstoffe werden gleichzeitig oder aber nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht. Vorzugsweise wird man über eine Düse in eine mit Keimmaterial annähernd gefüllte Wirbelschicht kontinuierlich Aniontensidpulver einblasen und über eine zweite Düse die Hüllstoffe dosieren. Dies entspricht einer kontinuierlichen fest/flüssig-Herstellung, setzt jedoch voraus, daß entsprechend getrocknetes Aniontensidpulver schon vorliegt. Man kann das Verfahren auch kontinuierlich flüssig/flüssig durchführen. In diesem Fall ist jedoch darauf zu achten, daß die wäßrigen Tensidvorprodukte bei einer so hohen Temperatur eingebracht wird, daß die Tröpfchen unmittelbar nach Verlassen der Düse getrocknet werden, ohne daß sich das Tensid jedoch zersetzt. Umgekehrt müssen die Hüllstoffe, zumal die wäßrigen Lösungen, bei einer solch niedrigen Temperatur eingedüst werden, daß sie nicht unmittelbar nach Verlassen der Düse abtrocknen, sondern sich auf dem Aniontensidkorn niederschlagen können. Die dafür erforderlichen Bedingungen hängen insbesondere vom Querschnitt der Anlage ab und können vom Fachmann durch routinemäßiges Optimieren gefunden werden.

[0017] Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Ausstrom der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Aniontensidgranulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus den Emulsionen bzw. Dispersionen, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen,

die mit weiteren Mengen Entschäumer umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Wie schon erläutert, kann man die wäßrigen Lösungen der Hüllsubstanzen auch zusammen mit den Tensidvorprodukten einsetzen, dies kann jedoch dazu führen, daß ein Teil der Hüllstoffe im Korn landen und die Umhüllung des Korns unvollständig ist. Dies mag in manchen Fällen durchaus für die beabsichtigte Wirkung ausreichen, es ist jedoch vorteilhafter die wäßrigen Lösungen erst gegen Ende des Trocknungsprozesses der Granulierung zuzuführen, um sicherzustellen, daß das Korn ganz wesentlich beschichtet ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Lehre der Deutschen Patentanmeldungen **DE 4303211 A1** und **DE 4303176 A1** verwiesen, deren Inhalt hiermit ausdrücklich eingeschlossen wird. Im Sinne der Erfindung können auch Agglomerate eingesetzt werden, die durch Zusammenbacken der Granulate entstehen.

Sprengmittel

[0018] Unter dem Begriff Sprengmittel sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972)** oder **Römpf Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440**. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Zu den bevorzugten Sprengmitteln gehören Polysaccharide, wie z.B. natürliche Stärke und deren Derivate (Carboxymethylstärke, Stärkeglycolate in Form ihrer Alkalisalze, Agar Agar, Guar Gum, Pektine usw.), Cellulosen und deren Derivate (Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose), Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyurethane, Polyethylenglycole sowie gaserzeugende Systeme. Weitere Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmeyer), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463**, **DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

Herstellung der Formkörper

[0019] Die Herstellung der Formkörper erfolgt in der Regel durch Tablettierung bzw. Preßagglomeration. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepreßte und ungepreßte Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösengeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile der beschichteten Aniontenside vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0020] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Formkörper sind anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe Silikate mit Buildereigenschaften sowie - wo zulässig - auch Phosphate wie Tripolyphosphate zum Einsatz kommen. Die Buildersubstanzen sind vorzugsweise in den Endzubereitungen in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Sofern die Stoffe wasserlöslich sind, kommen sie gleichzeitig auch als Hüllstoffe zum Einschluß des Tensidkorns in Frage. Dies trifft beispielsweise für die im folgenden beschriebenen Silicate, Dextrine, Polyacrylate und dergleichen zu.

[0021] Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende **Zeolith** ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEOBOND AX[®] (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. 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 C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-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.

[0022] Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind **kristalline, schichtförmige Natriumsilikate** der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 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 0164514 A1** 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 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0023] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch **amorphe Natriumsilikate** mit einem Modul Na₂O : SiO₂ 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 Über Trocknung 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 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

[0024] 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 Triphosphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Triphosphosphate schon in geringen Mengen bis maximal

10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0025] 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-
 5 den ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von
 10 Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0026] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind **Dextrine**, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach übli-
 15 chen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchli-
 20 ches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2
 20 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Sacchandrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/112619** und **WO 95/20608** bekannt.
 25 Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0027] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von **Disuccinaten**, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycer-
 30 intrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0028] Weitere brauchbare organische **Cobuilder** sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw.
 35 deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

[0029] Geeignete **polymere Polycarboxylate** sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen
 40 und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Poly-
 45 styrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate
 50 oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acryl-säuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyaspa-
 55 raginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0030] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale wer-

den aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0031] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0032] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

[0033] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte, in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

[0034] Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0035] Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Man-

gan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0036] Als **Enzyme** kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* 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 bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0037] 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 kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0038] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$). **Vergrauungsinhibitoren** haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu 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 der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0039] Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den

üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

[0040] Als schmutzabweisende Polymere („**soil repellants**“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

[0041] Als **Entschäumer** können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwaxse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0042] Geeignete **Paraffinwaxse** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können.

[0043] Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Waxe bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwaxe handeln. Geeignete **Bisamide** als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethylendiamin, Bispalmitoylethylendiamin, Bisstearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0044] Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevor-

zugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Mynstinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Camaubawachs, das ein Gemisch von Camaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

[0045] Geeignete **Carbonsäuren** als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

[0046] Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0047] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind **Fettketone**, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

[0048] Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester**, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen, Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0049] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist

ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

[0050] Geeignete **Silikone** sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

[0051] Als **Parfümöle bzw. Duftstoffe** können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0052] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0053] Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Beispiele

[0054] Herstellbeispiel H1. Eine Wirbelschicht wurde mit bis zu 70 % der Fließbettkapazität mit pulverförmigem Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz als Keimmaterial gefüllt. Anschließend wurde bei einer Bodenlufttemperatur von 160 °C (d.h. einer Temperatur von ca. 95 °C in der Wirbelschicht) weiteres Tensidpulver mittels einer ersten Düse kontinuierlich eingebracht. Durch eine zweite Düse wurde zur Beschichtung des Tensidkorns eine 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumacetatlösung eingebracht. Die Stoffströme wurden durch regelmäßige Kontrolle des ausgetragenen und klassierten beschichteten Granulates aus der Wirbelschicht so eingestellt, daß der Acetatanteil im Endprodukt 42 Gew.-% betrug.

[0055] Herstellbeispiel H2. Beispiel H1 wurde unter Einsatz von pulverförmigem Kokosalkoholsulfat-Natriumsalz (Sulfofon® 1218 G, Cognis GmbH, Düsseldorf/FRG) wiederholt. Die Beschichtung erfolgte mit einer 37 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumcitrat-dihydrat. Die Stoffströme wurden so eingestellt, daß der Gehalt an Natriumcitrat im Endprodukt 20 Gew.-% betrug.

[0056] Anwendungstechnische Prüfungen. Die beiden erfindungsgemäßen beschichteten Aniontensidgranulate H1 und H2 sowie der beiden unbeschichteten Ausgangsstoffe wurden in Waschmittelrezepturen eingesetzt. Die Zubereitungen wurden zu Tabletten (Gewicht 40 g) verpreßt, luftdicht verpackt und anschließend für 2 Wochen bei 40 °C gelagert. Die Zusammensetzung der Waschmitteltabletten ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Rezepturen 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 und V2 dienen zum Vergleich. Zur Beurteilung des Auflösungsverhaltens wurden die

Tabletten auf ein Drahtgestell gelegt, welches in Wasser (0 °d, 25 °C) stand. Die Tabletten waren dabei vollständig von Wasser umgeben. Gemessen wurde die Zerfallszeit vom Eintauchen bis zur vollständigen Auflösung. Die Zerfallszeiten sind ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Testrezeptur für Waschmitteltabletten und Löslichkeitsversuche (Angaben in Gew.-%, Wasser ad 100 %)				
Zusammensetzung	1	2	V1	V2
Aniontensidgranulat H1 ¹⁾	13,4	-	-	-
Aniontensidgranulat H2 ²⁾	-	9,2	-	-
Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz ^{*3)}	-	-	7,8	-
Kokosalkoholsulfat-Natriumsalz ^{*4)}	-	-	-	7,4
C _{12/18} -Kokosfettalkohol+7EO	6,2	6,2	6,2	6,2
Palmkernfettsäure-Natriumsalz	1,3	1,3	1,3	1,3
Natriumsulfat	22,2	22,2	22,2	22,2
Natriumsilicat	2,0	2,0	2,0	2,0
Natriumpercarbonat	12,0	12,0	12,0	12,0
Mikrokristalline Cellulose	6,0	6,0	6,0	6,0
Zeolith A	24,0	24,0	24,0	24,0
TAED	4,3	4,3	4,3	4,3
Dehydran [®] 760	4,0	4,0	4,0	4,0
Natriumcarbonat	ad 100			
Auflösegeschwindigkeit [s]	6	11	23	28

1) 13,4 g Granulat entspricht 7,0 g Aniontensid

2) 9,2 g Granulat entspricht 7,0 g Aniontensid

3) enthält 90% Aniontensid; 7,8g entspricht 7,0 g Aniontensid

4) enthält 95% Aniontensid; 7,4g entspricht 7,0 g Aniontensid

Patentansprüche

- Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend oberflächenaktive Verbindungen und Sprengmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, die aus Aniontensiden als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen, mit der Maßgabe, daß die Hüllsubstanzen bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 10 g/l aufweisen.
- Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Kern anionische oberflächenaktive Verbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α -Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerin-ethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinaten, Mono- und Dialkylsulfosuccinaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salzen, Fettsäureisethionaten, Fettsäuresarcosinaten, Fettsäuretauriden, N-Acylaminosäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten, Proteinfettsäurekondensaten und Alkyl(ether)phosphate sowie deren Gemischen.
- Formkörper nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Kern Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische enthalten.
- Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die umhüllende Schicht aus wasserlöslichen Salzen von Mineralsäuren besteht.

5. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die umhüllende Schicht aus wasserlöslichen Salzen organischer Carbonsäuren besteht.
- 5 6. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die umhüllende Schicht aus wasserlöslichen Polymeren besteht.
7. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die umhüllende Schicht aus wasserlöslichen Sacchariden und/oder Polysacchariden besteht.
- 10 8. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die beschichteten Aniontenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.
- 15 9. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilicaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.
- 20 10. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.
- 25 11. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteltabletten handelt.
12. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Sprengmittel und die weiteren Zusatzstoffe durch Preßagglomeration verdichtet.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20 Gew.-% aufweisen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 0368

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 711 828 A (UNILEVER) 15. Mai 1996 (1996-05-15) * Seite 2, Zeile 48-56 * * Seite 3, Zeile 38-53 * * Seite 6, Zeile 34-50 * * Ansprüche 1,2,5; Beispiele 1-6 * ----	1-3,6, 8-13	C11D17/00 C11D1/02
X A	EP 0 522 766 A (UNILEVER) 13. Januar 1993 (1993-01-13) * Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 42 * * Seite 5, Zeile 15-31 * * Beispiele 1-3 * ----	1-3,6, 8-13 5,7	
A	US 3 231 505 A (FARRAR RICHARD E ET AL) 25. Januar 1966 (1966-01-25) * Spalte 3, Absatz 1 * * Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2 * ----	1-3,8, 11,12	
A	DE 196 37 606 A (HENKEL KGAA) 26. März 1998 (1998-03-26) * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 24 * * Seite 9, Zeile 34-58 * * Beispiel 1 * -----	1-3,5,8, 10-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Januar 2001	Prüfer Bertran Nadal, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 00 12 0368

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.

24-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0711828 A	15-05-1996	US 5658874 A	19-08-1997
EP 0522766 A	13-01-1993	AU 685384 B	22-01-1998
		AU 1937592 A	07-01-1993
		BR 9202449 A	16-03-1993
		CA 2072766 A	02-01-1993
		DE 69220147 D	10-07-1997
		DE 69220147 T	18-09-1997
		ES 2103891 T	01-10-1997
		JP 5186800 A	27-07-1993
		KR 9513227 B	26-10-1995
		US 5407594 A	18-04-1995
		ZA 9204891 A	03-01-1994
US 3231505 A	25-01-1966	BE 615884 A	
		CH 424054 A	15-11-1966
		DE 1223977 B	
		FR 1327781 A	04-09-1963
		GB 989683 A	
		NL 276598 A	
		SE 305271 B	21-10-1968
		US 3231506 A	25-01-1966
DE 19637606 A	26-03-1998	KEINE	

EPO FORM P0461

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