



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 138 756 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2001 Patentblatt 2001/40

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/22,
C11D 3/20

(21) Anmeldenummer: **01106884.8**

(22) Anmeldetag: **20.03.2001**

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

(30) Priorität: **29.03.2000 DE 10015661**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Jebens, Heinke**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Blasey, Gerhard, Dr.**
40599 Düsseldorf (DE)

- **Schmiedel, Peter, Dr.**
40599 Düsseldorf (DE)
- **Gassenmeier, Thomas, Otto, Dr.**
40229 Düsseldorf (DE)
- **Blank, Volker, Dr.**
50321 Brühl (DE)
- **Larson, Bernd, Dr.**
41812 Erkelenz (DE)
- **Burg, Birgit, Dr.**
46519 Alpen (DE)
- **Jung, Dieter, Dr.**
40723 Hilden (DE)
- **Schambil, Fred, Dr.**
40789 Monheim (DE)
- **Böcker, Monika, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
- **Krupp, Ute, Dr.**
45131 Essen (DE)

(54) **Wasch-und Reinigungsmittelformkörper mit speziellem Tensidgranulat**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die sich sowohl durch eine hohe Härte und damit Transport- und Handhabungsstabilität auszeichnen,

als auch ausgezeichnete Zerfallseigenschaften besitzen. Dieses vorteilhafte Eigenschaftsprofil wird dadurch erreicht, daß die Formkörper ein Tensidgranulat enthalten, welches Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.

EP 1 138 756 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, die waschund reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen. Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper oder Fleckensalztabletten. Insbesondere betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine eingesetzt und kurz als Waschmittelttabletten bezeichnet werden.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben. Ein Problem, das bei der Anwendung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern immer wieder auftritt, ist die zu geringe Zerfalls- und Lösegeschwindigkeit der Formkörper unter Anwendungsbedingungen. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Formkörper nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrucke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Formkörperbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration des Formkörpers in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Formkörper hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden. Formkörper bereitzustellen, die sich bei vorgegebener Härte durch kurze Zerfallszeiten auszeichnen und sich somit auch über die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen dosieren lassen, war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

[0003] Zur Überwindung der Dichotomie zwischen Härte, d.h. Transport- und Handhabungsstabilität, und leichtem Zerfall der Formkörper sind im Stand der Technik viele Lösungsansätze entwickelt worden. Ein insbesondere aus der Pharmazie bekannter und auf das Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ausgedehnter Ansatz ist die Inkorporation bestimmter Desintegrationshilfsmittel, die den Zutritt von Wasser erleichtern oder bei Zutritt von Wasser quellen bzw. gasentwickelnd oder in anderer Form desintegrierend wirken. Andere Lösungsvorschläge aus der Patentliteratur beschreiben die Verpressung von Vorgemischen bestimmter Teilchengrößen, die Trennung einzelner Inhaltsstoffe von bestimmten anderen Inhaltsstoffen sowie die Beschichtung einzelner Inhaltsstoffe oder des gesamten Formkörpers mit Bindemitteln. Auch die Idee, leichter lösliche Inhaltsstoffe in die Formkörper einzuarbeiten und so den Zerfall des Formkörpers zu beschleunigen, ist in der Patentliteratur beschrieben. Neben leicht löslichen Salzen wie Acetaten, Citraten o.ä. werden z.T. auch leicht lösliche nichtionische Inhaltsstoffe erwähnt.

[0004] Die japanische Patentanmeldung **JP 07/286199** (Lion) beschreibt in Form ihres Derwent-Abstracts ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelttabletten durch Vermischen eines Aniontensids mit einem Niotensid in Gegenwart von mindestens 10 Gew.-% Wasser und anderen Waschmittel-Inhaltsstoffen, wobei man Tensidgranulate erhält, und Verpressen dieser Tensidgranulate mit granularen Lösungsvermittlern einer Löslichkeit von mindestens 20g/100ml (0°C). Bevorzugte Lösungsvermittler sind Kaliumcarbonat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumbenzoat, Na-Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonsäure-Na, Na-Xylolsulfonat, NaCl, Citronensäure, D-Glucose, Harnstoff und Sucrose. Die Lösungsvermittler sollen dabei in granularer Form vorliegen. Über die Verbesserung der Zerfallszeit von Waschmittelttabletten hoher Härte sowie über die Einspülbarkeit der Formkörper in Einspülkammern haushaltsüblicher Waschmaschinen wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

[0005] Die internationale Patentanmeldung **WO 95/34625** (Procter & Gamble) beschreibt eine Waschmittelzusammensetzung, die 1 bis 50 Gew.-% eines Tensidsystems, welches wenigstens 30 Gew.-% Alkylsulfat, Alkylethersulfat und/oder sekundäres Alkylsulfat umfaßt, 0,1 bis 5 Gew.-% Cellulose, Glucose, Maltose, Lactose, Ribose und/oder Lactulose sowie wenigstens 1 Gew.-% Buildersubstanz enthält. Um die Löslichkeitsverbesserung zu erreichen, müssen Tensid, Saccharid und Builder gemeinsam agglomeriert werden. Über die Härte und die Zerfallszeit von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

[0006] Die europäische Patentanmeldung EP 971 023 (Procter&Gamble) beansprucht tensidhaltige Granulate mit einem Gehalt an Acetat, insbesondere Natriumacetat. Hierdurch sollen die Granulate besser löslich werden und Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, in die sie eingearbeitet werden, eine verbesserte Löslichkeit verleihen. Allerdings haben Acetate den Nachteil, daß sie bei Berührung der Formkörper mit bloßen Händen geringe aber wahrnehmbare Mengen an Essigsäure freisetzen, die vom Verbraucher als "Essiggeruch" störend wahrgenommen wird. Zudem wird die Duftnote der in den Tabletten eingesetzten Parfümöle durch Acetat regelmäßig beeinträchtigt.

[0007] Die deutsche Patentanmeldung **DE 198 51 441.7** (Henkel KGaA) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich durch hohe Härte und gleichzeitig kurze Zerfallszeit auszeichnen. Diese lassen sich herstellen,

wenn sie feinteilige Zucker enthalten, wobei mindestens 50 Gew.-% der Zuckerpartikel Teilchengrößen unterhalb 400 µm aufweisen. Hierzu werden die Zucker im genannten Teilchengrößenbereich mit anderen Komponenten vermischt und zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt.

[0008] In allen zitierten Dokumenten des Standes der Technik werden Zucker der zu verpressenden Mischung als Additiv in reiner Form zugesetzt oder Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper mit ihren spezifischen Problemen nicht beschrieben. Keine der genannten Schriften beschäftigt sich mit Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern die Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Form eines Granulats enthalten, welches überwiegend andere Inhaltsstoffe enthält. Der Einsatz von Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zur Verbesserung der Zerfallszeiten und zur Ermöglichung einer Dosierung über die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen wird in keiner Schrift beschrieben oder nahegelegt.

[0009] Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit den genannten Vorteilen herstellen lassen, wenn sie Tensidgranulate enthalten, welche ihrerseits Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthalten.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind daher Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigem Wasch- und Reinigungsmittel, die ein Tensidgranulat enthalten, welches Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält..

[0011] Der Begriff "Zucker" kennzeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Einfach- und Mehrfachzucker, also Monosaccharide und Oligosaccharide, in denen 2 bis 6 Monosaccharide acetalartig miteinander verbunden sind. "Zucker" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung also Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide, Tetra-, Penta- und Hexasaccharide.

[0012] Monosaccharide sind lineare Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) bzw. Polyhydroxyketone (Ketosen). Sie verfügen meistens über eine Kettenlänge von fünf (Pentosen) bzw. sechs (Hexosen) Kohlenstoff-Atomen. Monosaccharide mit mehr (Heptosen, Octosen etc.) oder weniger (Tetrosen) C-Atomen sind relativ selten. Monosaccharide verfügen teilweise über eine große Zahl asymmetrischer C-Atome. Für eine Hexose mit vier asymmetrischen C-Atomen ergibt sich daraus eine Zahl von 24 Stereoisomeren. Die Orientierung der OH-Gruppe am höchstnummerierten asymmetr. C-Atom in der Fischer-Projektion teilt die Monosaccharide in D- und L-konfigurierte Reihen ein. Bei den natürlich vorkommenden Monosacchariden ist die D-Konfiguration weitaus häufiger. Monosaccharide formen, sofern es möglich ist, intramolekulare Hemiacetale, so daß sich ringförmige Strukturen vom Pyran- (Pyranosen) und Furan-Typ (Furanosen) ergeben. Kleinere Ringe sind instabil, größere Ringe nur in wäßrigen Lösungen beständig. Durch die Cyclisierung entsteht ein weiteres asymmetrisches C-Atom (das sog. anomere C-Atom), das die Zahl der möglichen Stereoisomere nochmals verdoppelt. Dies wird durch die Präfixe α - u. β - ausgedrückt. Die Bildung der Halbacetale ist ein dynamischer Prozess, der von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel, pH-Wert usw. abhängt. Meistens liegen Gemische beider anomeren Formen vor, teilweise auch als Gemische der Furanose- und Pyranose-Formen.

[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Zucker einsetzbare Monosaccharide sind beispielsweise die Tetrosen D(-)-Erythrose und D(-)-Threose sowie D(-)-Erythulose, die Pentosen D(-)-Ribose, D(-)-Ribulose, D(-)-Arabinose, D(+)-Xylose, D(-)-Xylulose sowie D(-)-Lyxose und die Hexosen D(+)-Allose, D(+)-Altrose, D(+)-Glucose, D(+)-Mannose, D(-)-Gulose, D(-)-Idose, D(+)-Galactose, D(+)-Talose, D(+)-Psicose, D(-)-Fructose, D(+)-Sorbitose und D(-)-Tagatose. Die wichtigsten und am weitesten verbreiteten Monosaccharide sind: D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-Fructose, L-Arabinose, D-Xylose, D-Ribose u. 2-Desoxy-D-ribose.

[0014] Disaccharide sind aus zwei einfachen, durch glykosidische Bindung verknüpften Monosaccharid-Molekülen (D-Glucose, D-Fructose u.a.) aufgebaut. Liegt die glykosidische Bindung zwischen den acetalischen Kohlenstoff-Atomen (1 bei Aldosen bzw. 2 bei Ketosen) beider Monosaccharide, so wird damit bei beiden die Ringform fixiert; die Zucker zeigen keine Mutarotation, reagieren nicht mit Keton-Reagenzien und wirken nicht mehr reduzierend (Fehling-negativ: Trehalose- od. Saccharose-Typ). Verbindet dagegen die glykosidische Bindung das acetalische Kohlenstoff-Atom eines Monosaccharids mit irgendeinem des zweiten, so kann dieses noch die offenkettige Form annehmen, und der Zucker wirkt noch reduzierend (Fehling-positiv: Maltose-Typ).

[0015] Die wichtigsten Disaccharide sind Saccharose (Rohrzucker, Sucrose), Trehalose, Lactose (Milchzucker), Lactulose, Maltose (Malzzucker), Cellobiose (Abbauprodukt der Cellulose), Gentobiose, Melibiose, Turanose und andere.

[0016] Trisaccharide sind Kohlenhydrate, die aus 3 glykosidisch miteinander verknüpften Monosacchariden aufgebaut sind und für die man gelegentlich auch die unrichtige Bezeichnung Triosen antrifft. Trisaccharide kommen in der Natur relativ selten vor, Beispiele sind Gentianose, Kestose, Maltotriose, Melecitose, Raffinose, sowie als Beispiel für Aminozucker enthaltende Trisaccharide Streptomycin und Validamycin.

[0017] Tetrasaccharide sind Oligosaccharide mit 4 Monosaccharid-Einheiten. Beispiele für diese Verbindungsklasse sind Stachyose, Lychnose (Galactose-Glucose-Fructose-Galactose) und Secalose (aus 4-Fructose-Einheiten).

[0018] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Zucker bevorzugt Saccharide aus der Gruppe Glucose, Fructose, Saccharose, Cellubiose, Maltose, Lactose, Lactulose, Ribose und deren Mischungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern Glucose und/oder Saccharose

enthalten.

[0019] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten den oder die Zucker bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Formkörpers. Die Menge an Zucker, die in den Formkörpern enthalten ist, kann dabei über die Menge an Zucker im Tensidgranulat oder bei vorgegebenem Zuckergehalt im Granulat über die Menge an Tensidgranulat gesteuert werden.

[0020] Zuckersäuren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Tensidgranulat enthalten sein können, sind zur Lacton-Bildung neigende Polyhydroxycarbonsäuren, die durch Oxidation der Aldehyd- und/oder der primären Alkohol-Gruppen von einfachen Zuckern (Monosacchariden) zu Carboxy-Gruppen entstehen. Milde Oxid. der Zucker führt zur Bildung von Aldonsäuren, wenn die Aldehyd- zur Carboxy-Gruppe oxidiert ist. Wird dagegen die primäre Alkohol- zur Carboxy-Gruppe oxidiert, so erhält man Uronsäuren.

Bei den Aldonsäuren sind insbesondere D(-)-Erythrinsäure und D(-)-Threonsäure sowie D(-)-Erythrulonsäure, die Pentonsäuren D(-)-Ribonsäure, D(-)-Ribulonsäure, D(-)-Arabinonsäure, D(+)-Xylonsäure, D(-)-Xylulonsäure sowie D(-)-Lyxonsäure und die Hexonsäuren D(+)-Allonsäure, D(+)-Altronsäure, D(+)-Gluconsäure, D(+)-Mannonsäure, D(-)-Gulonsäure, D(-)-Idonsäure, D(+)-Galactonsäure, D(+)-Talonsäure, D(+)-Psiconsäure, D(-)-Fructonsäure, D(+)-Sorbonsäure und D(-)-Tagatonsäure geeignet. Die besonders bevorzugten Aldonsäuren D-Gluconsäure, D-Galactonsäure, D-Mannonsäure, D-Fructonsäure, L-Arabinonsäure, D-Xylonsäure, D-Ribonsäure u. 2-Desoxy-D-ribonsäure.

[0021] Bei den Uronsäuren sind insbesondere D(-)-Erythruronsäure und D(-)-Threuronsäure sowie D(-)-Erythruluronsäure, die Penturonsäuren D(-)-Riburonsäure, D(-)-Ribuluronsäure, D(-)-Arabinuronsäure, D(+)-Xyluronsäure, D(-)-Xyluluronsäure sowie D(-)-Lyxuronsäure und die Hexuronsäuren D(+)-Alluronsäure, D(+)-Altruronsäure, D(+)-Glucuronsäure, D(+)-Mannuronsäure, D(-)-Guluronsäure, D(-)-Iduronsäure, D(+)-Galacturonsäure, D(+)-Taluronsäure, D(+)-Psicuronsäure, D(-)-Fructuronsäure, D(+)-Sorburonsäure und D(-)-Tagaturonsäure geeignet. Die besonders bevorzugten Uronsäuren D-Glucuronsäure, D-Galacturonsäure, D-Mannuronsäure, D-Fructuronsäure, L-Arabinuronsäure, D-Xyluronsäure, D-Riburonsäure u. 2-Desoxy-D-riburonsäure.

[0022] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls einsetzbaren Ketoaldonsäuren entstehen formal durch Oxidation einer primären OH-Gruppe von Ketosen. Technisch werden sie durch Oxidation einer sekundären OH-Gruppe von Aldonsäuren gewonnen.

[0023] Eine energischere Oxidation der Zucker führt zu Aldarsäuren, beispielsweise Threarsäure oder Erythrarsäure (bekannt als Weinsäure), Galactarsäure (Schleimsäure), Glucarsäure (eine Tetrahydroxyadipinsäure). Besonders geeignete Aldarsäuren sind Zuckersäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_n-\text{COOH}$, insbesondere L-Threarsäure [(+)-Weinsäure], Erythrarsäure [meso-Weinsäure].

[0024] Bei den Salzen der Zuckersäuren sind die Salze der bevorzugten Säuren ebenfalls bevorzugt. Unter den Salzen haben die Erdalkalimetall- und Alkalimetallsalze die größte Bedeutung; unter den letztgenannten sind die Natriumsalze besonders bevorzugt.

[0025] In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält das Tensidgranulat Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats.

[0026] Neben dem erfindungsgemäß in den Tensidgranulaten inkorporierten Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthalten die Tensidgranulate naturgemäß Tenside. Diese können aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren Tenside stammen, wobei selbstverständlich auch Mischungen der genannten Tensidtypen zum Einsatz kommen können. Unabhängig vom eingesetzten Tensidtyp weisen die Tensidgranulate in bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern Tensidgehalte von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, auf.

[0027] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end-oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0028] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure,

Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0029] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0030] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0031] Weitere geeignete 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 C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0032] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäurereifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0033] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kaliumoder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0034] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Gehalt des Tensidgranulats an anionischen Tensiden 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.

[0035] Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Tensidgranulate weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat (e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthalten.

[0036] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfettoder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0037] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0038] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen

oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0039] Die Tensidgranulate können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

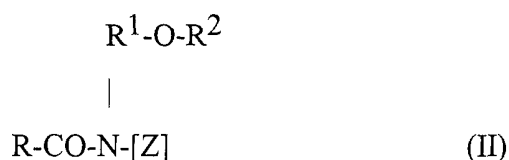
[0040] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0041] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0042] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0043] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0044] Erfindungsgemäß bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Gehalt des Tensidgranulats an nichtionischen Tensiden 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.

[0045] Neben Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren und Tensid(en) enthält das Tensidgranulat in aller Regel weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Um lagerstabile und gut rieselfähige Tensidgranulate zu erhalten, ist es bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Tensidgranulate Trägerstoffe zugesetzt

werden, die Tensidgranulate also Gerüstsubstanzen enthalten. Auch andere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere sogenannten Kleinkomponenten wie optische Aufheller, Polymere, Entschäumer, Phosphonate, Farb- und Duftstoffe, können Bestandteil des Tensidgranulats sein.

[0046] Das Tensidgranulat kann in den Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern in variierenden Mengen eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die das Tensidgranulat, welches Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält, in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 55 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten, sind dabei bevorzugt.

[0047] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit vorteilhaften Eigenschaften, also ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch Abmischen eines tensidhaltigen Granulats mit feinteiligen Aufbereitungskomponenten und nachfolgendes formgebendes Verpressen in an sich bekannter Weise, bei dem das tensidhaltige Granulat Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.

[0048] Auch beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Gehalte an Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren im Tensidgranulat vorteilhaft im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats.

[0049] Die Herstellung tensidhaltiger Granulate ist im Stand der Technik breit beschreiben, wobei neben umfangreicher Patentliteratur auch auf zahlreiche Übersichtsartikel und Monographien zurückgegriffen werden kann. So beschreibt *W.Hermann de Groot, I. Adami, G.F. Moretti "The Manufacture of Modern Detergent Powders", Hermann de Groot Academic Publisher, Wassenaar, 1995* verschiedene Sprühtrocknungs-, Misch- und Granuliertverfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0050] Aus energetischen Gründen ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das tensidhaltige Granulat nicht durch Sprühtrocknung, sondern über ein Granuliertverfahren hergestellt wird. Neben den herkömmlichen Granuliert- und Agglomerationsverfahren, die in den unterschiedlichsten Mischgranulatoren und Mischagglomeratoren durchgeführt werden können, sind beispielsweise auch Preßagglomerationsverfahren einsetzbar. Verfahren, bei denen das tensidhaltige Granulat durch Granulation, Agglomeration, Preßagglomeration oder eine Kombination dieser Verfahren hergestellt wird, sind daher bevorzugt.

[0051] Bei den nachfolgend beschriebenen Mischerganulationsverfahren kann der erfindungsgemäß in den Granulaten enthaltene Bestandteil aus der Gruppe der Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren Bestandteil des Feststoffbetts sein, welches unter Zusatz von Granulationshilfsmitteln aufgranuliert wird. Es ist aber auch möglich, eine Lösung von Zuckern und/oder Zuckersäuren und/oder Salzen von Zuckersäuren in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten, beispielsweise Niotensiden, als Granulationshilfsmittel einzusetzen. Selbstverständlich ist es auch möglich, die genannten Stoffe sowohl als Bestandteil des Feststoffbetts als auch als Bestandteil der Granulierflüssigkeit vorzusehen. Es ist weiter möglich, eine Flüssigkeit oder viskose Masse durch Zusatz von Feststoffen zu granulieren. Auch bei dieser "umgekehrten" Granulation können Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren sowohl in der zu granulierenden Masse als auch in den zugegebenen Feststoffen enthalten sein.

[0052] Die Granulierung kann in einer Vielzahl von in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie üblicherweise eingesetzten Apparaten durchgeführt werden. So ist es beispielsweise möglich, die in der Pharmazie gängigen Verrunder zu verwenden. In solchen Drehtellerapparaturen beträgt die Verweilzeit der Granulate üblicherweise weniger als 20 Sekunden. Auch herkömmliche Mischer und Mischgranulatoren sind zur Granulierung geeignet. Als Mischer können dabei sowohl Hochintensitätsmischer ("high-shear mixer") als auch normale Mischer mit geringeren Umlaufgeschwindigkeiten verwendet werden. Geeignete Mischer sind beispielsweise Eirich®-Mischer der Serien R oder RV (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim), der Schugi® Flexomix, die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), die Lödige® FM-, KM- und CB-Mischer (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn) oder die Drais®-Serien T oder K-T (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim). Die Verweilzeiten der Granulate in den Mischern liegen im Bereich von weniger als 60 Sekunden, wobei die Verweilzeit auch von der Umlaufgeschwindigkeit des Mixers abhängt. Hierbei verkürzen sich die Verweilzeiten entsprechend, je schneller der Mischer läuft. Bevorzugt betragen die Verweilzeiten der Granulate im Mischer/Verrunder unter einer Minute, vorzugsweise unter 15 Sekunden. In langsam laufenden Mischern, z.B. einem Lödige KM, werden Verweilzeiten von bis zu 20 Minuten eingestellt, wobei Verweilzeiten unter 10 Minuten wegen der Verfahrensökonomie bevorzugt sind.

[0053] Bevorzugte Granulationsverfahren zur Herstellung tensidhaltiger Granulate werden in Mischerganulatoren durchgeführt, bei denen einige Mischerteile oder der gesamte Mischer auf Temperaturen erwärmt sind, die mindestens 20°C oberhalb der Temperatur liegen, die die zu granulierenden Stoffe zu Beginn des Granulationsprozesses aufweisen. Werden also Feststoffe granuliert, die bei 20°C gelagert wurden und mit dieser Temperatur in den Mischer gelangen, so ist es bevorzugt, daß einige oder alle Mischerteile mindestens eine Temperatur von 40°C aufweisen. Insgesamt soll aber eine Temperatur von 120°C für die Mischerteile bzw. den gesamten Mischer nicht überschritten wer-

den. Werden nur Teile des Mischers auf die genannten Temperaturen erwärmt, so sind dies bevorzugt die Mischerwandungen bzw. die Mischerwerkzeuge. Erstere können durch einen beheizbaren Mantel, letztere durch eingebaute Heizelemente auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

[0054] Weiter bevorzugt ist bei der Herstellung tensidhaltiger Granulate in ganz oder teilweise erwärmten Mischern die Verwendung von nichtwäßrigen Granulationshilfsmitteln, insbesondere nichtionischen Tensiden, die einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 50°C aufweisen. Durch das geschilderte bevorzugte Granulationsverfahren läßt sich das Schüttgewicht der Tensidgranulate erhöhen, wobei gleichzeitig unerwünschte Wandenbackungen an den Mischerwandungen deutlich reduziert werden. Der Einsatz der solcherart hergestellten Tensidgranulate in tablettierfähigen Vorgemischen führt zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, welche sich gegenüber Mischungen, die herkömmlich hergestellte Granulate enthalten, durch eine weiter verringerte Zerfallszeit auszeichnen.

[0055] Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das tensidhaltige Granulat unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt zur Herstellung des tensidhaltigen Granulats eingesetzte Preßagglomerationsverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das tensidhaltige Granulat vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsetzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,8 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 1,0 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Pressen oder im Bextruder durchgeführt werden.

[0057] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Herstellverfahren für das tensidhaltige Granulat mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das tensidhaltige Granulat gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen oder einzelne Pellets erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Granulate bzw. Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergütet, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

[0058] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Herstellung des tensidhaltigen Granulats mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird das tensidhaltige Granulat auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Peltpressen wird das tensidhaltige Granulat unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 38 16 842** (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und

Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen.

[0059] Das Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthaltende Tensidgranulat wird anschließend mit weiteren Aufbereitungskomponenten zu einem Vorgemisch vermischt, das danach zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden kann. Das zu verpressende Vorgemisch kann dabei als Aufbereitungskomponenten außer den bereits genannten Inhaltsstoffen weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Gerüststoffe, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Die genannten Stoffe können aber auch ganz oder teilweise bereits Bestandteil des Tensidgranulats sein.

[0060] Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate.

[0061] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

[0062] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch 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-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

[0063] Falls gewünscht, kann über die durch das Tensidgranulat eingebrachte Menge an Zeolith vom P- und/oder X-Typ hinaus weiterer Zeolith in das Vorgemisch inkorporiert werden, indem Zeolith als Aufbereitungskomponente zugegeben wird. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise ein Zeolith vom Typ A, P, X oder Y. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. 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.

[0064] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0065] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich:

Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0066] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm^{-3}). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das

Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

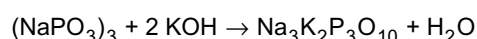
[0067] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm^{-3} , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0068] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm^{-3} aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0069] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0070] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0071] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{-Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (>23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0072] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0073] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine,

weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0074] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0075] 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 Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0076] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0077] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0078] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0079] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0080] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0081] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0082] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0083] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0084] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0085] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0086] 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 üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. 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 gebräuchliches 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 2000 bis 30000 g/mol.

[0087] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0088] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0089] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0090] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0091] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0092] Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

[0093] Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

[0094] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

[0095] Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

[0096] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C₆H₁₀O₅)_n auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellu-

lose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0097] Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0098] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

[0099] Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, saure Bestandteile in die Formkörper einzuarbeiten. Falls die Formkörper Carbonate enthalten, wird durch Reaktion der Säure mit dem Carbonat Kohlendioxid freigesetzt, wobei dieser "Brauseeffekt" desintegrationsfördernd wirken kann. Üblicherweise werden in Brausesystemen oligomere Oligocarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Maleinsäure und insbesondere Citronensäure eingesetzt.

[0100] Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren (s.u.) für die späteren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht aufweist, das dem üblicher Kompaktwaschmittel nahe kommt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise von mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist.

[0101] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperoxypipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0102] Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetkende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

[0103] Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren 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 Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TA-GU), 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 und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0104] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Über-

gangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0105] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende 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 darüber hinaus 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*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten 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 alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0106] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert 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 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

[0107] Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0108] Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-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.

[0109] Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. 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, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, 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, ∞ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, 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, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0110] Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

[0111] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die 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.

[0112] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0113] Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolith, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolith vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolith, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0114] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bevorzugt, bei denen die bzw. eine der nachträglich zugemischten feinteiligen Aufbereitungskomponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

[0115] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

[0116] Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemischs näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemischs wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbeefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

[0117] Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfachoder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrumscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere

Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

[0118] Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizen-
tisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwi-
schen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrice auf dem Matrizen-
tisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel,
aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizen- und die Stempel bewegen sich um eine
gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des
Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den
Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Ver-
dichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aus-
hebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrice erfolgt über eine starr angeordnete Zuführeinrichtung, den so ge-
nannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch
ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen
der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

[0119] Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei
zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschich-
tiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht
vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und
Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Ober-
seite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen
sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer
Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftabletten-
pressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

[0120] Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit mög-
lichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwän-
kungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

[0121] Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaf-
beschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel.
Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar
ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier
sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

[0122] Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren
Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die
Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen.
Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt wer-
den. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

[0123] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den
Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack
Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See,
KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete,
Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB),
Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische
Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams
Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH,
Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg,
Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach
(CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

[0124] Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als
Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Aus-

bildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0125] Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

[0126] Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0127] Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

[0128] Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

[0129] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

[0130] Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

[0131] Als optische Differenzierung kann neben der Form und einem mehrschichtigen Aufbau auch eine Einarbeitung von farbigen Partikeln, sogenannten Sprenkeln, in die Formkörper erfolgen. Hierbei kann beispielsweise ein weißer Formkörper homogen mit farbigen, beispielsweise blauen, roten, grünen, gelben usw., Sprenkeln eingefärbt werden. Um eine homogene Verteilung der farbigen Sprenkel über die gesamte Tablette und damit einen visuell attraktiven Formkörper bereitzustellen, sollte die Menge an Farbsprenkeln und ihre Teilchengröße dem übrigen Vorgemisch, das die Formkörpermatrix bildet, aus welcher die Sprenkel optisch hervortreten, angepaßt werden. Weist eine Tablettiermischung beispielsweise ein Kornspektrum von 200 bis 1800 µm auf, so erzielen Sprenkel, die sich im gleichen oder größeren Kornspektrum bewegen, erst oberhalb eines Schwellenwertes von ≥ 6 Gew.-%, bezogen auf die Tablettiermischung, eine homogene Verteilung. Geringere Mengen führen dann zu optisch unschöner Häufung von Sprenkeln

in einigen Formkörperbereichen, während andere Bereiche nahezu ungesprenkelt bleiben. Um auch bei niedrigeren Einsatzkonzentrationen an eingefärbten Partikeln einen homogene Eindruck zu erzielen, empfiehlt es sich, die Teilchengröße der Farbsprenkel-Partikel zu reduzieren. So wird in vorstehendem Beispiel der Tablettiermischung im Kornspektrum von 200 bis 1800 µm schon mit 2 bis 3 Gew.-% Farbsprenkelpartikeln eine homogene Verteilung der Sprengel erreicht, wenn diese Teilchengrößen zwischen 200 und 800 µm aufweisen.

[0132] Durch eine homogene Sprengelung, die in der vorstehend beschriebenen Weise durch Anpassung der Sprengelpartikelgröße und -menge an das Vorgemisch erreicht werden kann, läßt sich auch ein Schichtaufbau der Formkörper visualisieren. Auf diese Weise sind zwei oder mehrschichtige Formkörper herstellbar, deren eine Schicht ungefärbt ist, während eine zweite Schicht durch Sprengel optisch hervorgehoben wird. Dieses Konzept kann beispielsweise auch auf dreischichtige Tabletten übertragen werden, in denen eine Schicht ungefärbt, die zweite gesprenkelt und die dritte durchgefärbt ist. Neben der Einfärbung von Schichten können beispielsweise auch Kerne oder andere Teilbereiche in Kernmantletabletten, Ringkerntabletten oder Punkttabletten eingefärbt oder eingesprenkelt werden. Bei der Variation dieser Realisierungsmöglichkeiten zur optischen Differenzierung sind dem Fachmann kaum Grenzen gesetzt.

[0133] Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

[0134] Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

[0135] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein tensidhaltiges Granulat, enthaltend Tensid(e) und Trägermaterial(ein), das zusätzlich Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.

[0136] Der Einsatz derartiger Tensidgranulate in Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern verleiht diesen ein vorteilhaftes Eigenschaftsprofil, ohne daß Geruchsprobleme auftreten.

[0137] Hinsichtlich bevorzugter Mengenangaben und Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Granulate kann auf die vorstehenden Angaben verwiesen werden. So sind Tensidhaltige Granulate bevorzugt, die Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, enthalten.

[0138] Bezüglich der erfindungsgemäß in den Granulaten eingesetzten Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salzen von Zuckersäuren sind tensidhaltige Granulate bevorzugt, die Saccharide aus der Gruppe Glucose, Fructose, Saccharose, Cellulose, Maltose, Lactose, Lactulose, Ribose und deren Mischungen enthalten, wobei Glucose und/oder Saccharose besonders bevorzugt sind. Weiter bevorzugt sind tensidhaltige Granulate, die Zuckersäuren aus der Gruppe Glucuronsäure, Ascorbinsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure, 2-Oxo-D-Gluconsäure, Threarsäure, Schleimsäure, Glucarsäure und deren Mischungen enthalten, wobei Glucuronsäure, Glucarsäure und/oder Ascorbinsäure besonders bevorzugt sind. Nicht zuletzt sind auch tensidhaltige Granulate bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Zuckersäuresalze aus der Gruppe der Gluconate, Ascorbate, Glucuronate, Galacturonate, 2-Oxo-D-Gluconate, Threarate, Schleimsäuresalze, Glucarate und deren Mischungen enthalten, wobei die Alkalimetallsalze und unter diesen die Natriumsalze besonders bevorzugt sind.

[0139] Wie bereits weiter oben ausgeführt, sind Tensidgranulate bevorzugt, die Tensidgehalte von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, aufweisen.

[0140] Tensidhaltige Granulate, deren Gehalt an anionischen Tensiden 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt, sowie tensidhaltige Granulate, deren Gehalt an nichtionischen Tensiden 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt, sind dabei besonders bevorzugt.

[0141] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in tensidhaltigen Granulaten, die nach Abmischung mit feinteiligen Aufbereitungskomponenten in an sich bekannter Weise zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, zur Stabilitäts- und Löslichkeitsverbesserung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern. Durch den Einsatz von Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Wasch- und Reinigungsmittel-Granulaten, die nach Abmischung mit weiteren Komponenten zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, können die physikalischen Eigenschaften der Formkörper verbessert werden, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen:

Beispiele:

[0142] Durch Sprühtrocknung wurde ein tensidhaltiges Turmpulver hergestellt, das als Basis für ein tensidhaltiges Granulat verwendet wurde. Das Turmpulver wurde mit weiteren Komponenten (Zeolith, NaOH, Aniontensidsäure, Nio-

tensid, Silikat, Polymer) in einem 50-Liter-Pflugschermischer der Firma Lödige granuliert. Die erfindungsgemäßen Granulationsansätze E1 und E2 enthielten jeweils 3 Gew.-% Saccharose (E1) bzw. Natriumgluconat (E2). Der Granulationsansatz des Vergleichsbeispiels enthielt hingegen 3 Gew.-% Natriumacetat. Die Mengen der eingesetzten Feststoffe und Flüssigkeiten sowie die Reihenfolge der Zugabe in den Mischer sind in Tabelle 2 angegeben.

[0143] Im Anschluß an die Granulation wurden die Granulate in einer Wirbelschichtapparatur der Firma Glatt bei einer Zulufttemperatur von 60°C über einen Zeitraum von 30 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden Fein-

anteile < 0,6 mm und Grobkornanteile > 1,6 mm abgesiebt.

[0144] Die Tensidgranulate E1, E2 bzw. V wurden dann mit weiteren Komponenten zu einem preßfähigen Vorge-

misch aufbereitet, wonach in einer Korsch-Exzenterpresse die Verpressung zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) erfolgte. Die Zusammensetzung des sprühtrockneten Turmpulvers zeigt Tabelle 1 die Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische (und damit der Formkörper) zeigt Tabelle 3.

Tabelle 1:

Zusammensetzung des sprühtrockneten Turmpulvers [Gew.-%]	
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	26,0
Seife	4,0
Natriumcarbonat	43,0
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	7,5
Natriumsilikat	12,0
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	2,0
NaOH, wasserfreie Aktivsubstanz	1,5
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2:

Granulationsansatz						
	E1		E2		V	
	Menge in %	Reihenfolge	Menge in %	Reihenfolge	Menge in %	Reihenfolge
Turmpulver (Tabelle 1)	35	1	35	1	35	1
Wessalith® P (Zeolith A)	32	1	32	1	32	1
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat-Granulat*	6	1	6	1	6	1
Saccharose	3	1	-	-	-	-
Natriumgluconat	-	-	3	1	-	-
Natriumacetat	-	-	-	-	3	1
NaOH, 50 %ig in Wasser	2,1	2	2,1	2	2,1	2
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	8,4	3	8,4	3	8,4	3

* Zusammensetzung: 92 Gew.-% C₁₂₋₁₈-Fettalkoholsulfat
3 Gew.-% Natriumcarbonat
Rest Wasser, Salze

EP 1 138 756 A2

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Granulationsansatz						
	E1		E2		V	
	Menge in %	Reihenfolge	Menge in %	Reihenfolge	Menge in %	Reihenfolge
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,5	3	5,5	3	5,5	3
Natriumsilikatlösung, 35 %ig in Wasser	2	4	2	4	2	4
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer **	4	4	4	4	4	4
Wessalith P	2	5	2	5	2	5

** 40 %ig in Wasser

Tabelle 3:

Zusammensetzung der Vorgemische [Gew.-%]:	
Tensidgranulat (Tabelle 2)	61,75
Natriumperborat-Monohydrat	17,4
TAED	7,3
Schauminhibitor	3,5
Polyacrylat	1,1
Enzyme	2,5
Parfüm	0,45
Wessalith® P (Zeolith A)	1,0
Desintegrationshilfsmittel (Cellulose)	5,0

[0145] Die Härte der Tabletten wurde nach zwei Tagen Lagerung durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 4:

Tabelle 4:

Waschmittletabletten [physikalische Daten]			
Tablette	E1	E2	V
Tablettenhärte	40 N	40 N	40 N
Tablettenzerfall*	9 s	9 s	13 s
Tablettenzerfall**	11 s	15 s	17 s

* Anfangswert

** nach 3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur

[0146] Auch der Einfluß der Trocknungstemperatur des Granulats auf die Zerfallszeit wurde untersucht, indem Granulate E1 und V bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden und danach abgemischt und zu Tabletten verpreßt wurden, deren physikalische Daten in Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 5:

Waschmitteltabletten [physikalische Daten]		
Tablette	E1	V
Tablettenhärte	40 N	40 N
Tablettenzerfall*	8 s	13 s
Tablettenzerfall**	9 s	13 s
Tablettenzerfall***	8 s	14 s
Tablettenzerfall****	11 s	25 s
Tablettenzerfall*****	11 s	17 s
Tablettenzerfall*****	11 s	16 s

* Anfangswert, 80 °C Trocknungstemperatur

** Anfangswert, 100 °C Trocknungstemperatur

*** Anfangswert, 120 °C Trocknungstemperatur

**** nach 3 Tagen Lagerung, 80 °C Trocknungstemperatur

***** nach 3 Tagen Lagerung, 100 °C Trocknungstemperatur

***** nach 3 Tagen Lagerung, 120 °C Trocknungstemperatur

Patentansprüche

- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigem Wasch- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie ein Tensidgranulat enthalten, welches Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tensidgranulat Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, enthält.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tensidgranulat Tensidgehalte von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, aufweist.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Tensidgranulats an anionischen Tensiden 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Tensidgranulats an nichtionischen Tensiden 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.
- Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie das Tensidgranulat, welches Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält, in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 55 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.
- Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch Abmischen eines tensidhaltigen Granulats mit feinteiligen Aufbereitungskomponenten und nachfolgendes formgebendes Verpressen in an sich bekannter Weise, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.
- Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat Gehalte an Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%

%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, aufweist.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat durch Granulation, Agglomeration, Preßagglomeration oder eine Kombination dieser Verfahren hergestellt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise von mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das zu verpressende Vorgemisch weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.
- 20 12. Verwendung von Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in tensidhaltigen Granulaten, die nach Abmischung mit feinteiligen Aufbereitungskomponenten in an sich bekannter Weise zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, zur Stabilitäts- und Löslichkeitsverbesserung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.
- 25 13. Tensidhaltiges Granulat, enthaltend Tensid(e) und Trägermaterial(ein), **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren enthält.
- 30 14. Tensidhaltiges Granulat nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Zucker und/oder Zuckersäuren und/oder Salze von Zuckersäuren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, enthält.
- 35 15. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Saccharide aus der Gruppe Glucose, Fructose, Saccharose, Cellubiose, Maltose, Lactose, Lactulose, Ribose und deren Mischungen enthält, wobei Glucose und/oder Saccharose besonders bevorzugt sind.
- 40 16. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Zuckersäuren aus der Gruppe Gluconsäure, Ascorbinsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure, 2-Oxo-D-Gluconsäure, Threarsäure, Schleimsäure, Glucarsäure und deren Mischungen enthält, wobei Gluconsäure, Glucarsäure und/oder Ascorbinsäure besonders bevorzugt sind.
- 45 17. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Zuckersäuresalze aus der Gruppe der Gluconate, Ascorbate, Glucoronate, Galacturonate, 2-Oxo-D-Gluconate, Threarate, Schleimsäuresalze, Glucarate und deren Mischungen enthält, wobei die Alkalimetallsalze und unter diesen die Natriumsalze besonders bevorzugt sind.
- 50 18. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das es Tensidgehalte von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, aufweist.
- 55 19. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Tensidgranulats an anionischen Tensiden 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.
20. Tensidhaltiges Granulat nach einem der Ansprüche 13 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt des Tensidgranulats an nichtionischen Tensiden 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 7,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Tensidgranulats, beträgt.