

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

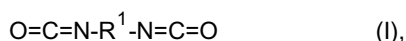
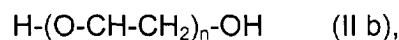
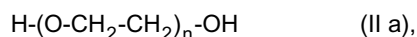
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 188 820 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(43) Veröffentlichungstag:  
**20.03.2002 Patentblatt 2002/12**(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/37,  
C11D 11/00(21) Anmeldenummer: **01121218.0**(22) Anmeldetag: **05.09.2001**(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**(72) Erfinder:  
• **Weber, Henriette, Dr.**  
**40591 Düsseldorf (DE)**  
• **Meier, Frank, Dr.**  
**40589 Düsseldorf (DE)**  
• **Bayersdörfer, Rolf, Dr.**  
**40589 Düsseldorf (DE)**(30) Priorität: **13.09.2000 DE 10045267**(71) Anmelder: **Henkel KGaA**  
**40589 Düsseldorf (DE)**(54) **Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit Polyurethan-Beschichtung**(57) Beschichtete Wasch- oder Reinigungsmittel-  
formkörper bei denen die Beschichtung sowohl die  
Formkörper gegen mechanische Belastung schützt als  
auch ohne Zusatz von Desintegrationshilfsmitteln  
schnell desintegrierbar und/oder löslich ist, sind mit ei-  
ner Beschichtung versehen, welche Polyurethane aus  
Diisocyanaten (I) und Diolen (II) enthältwobei die Diole mindestens anteilsweise ausgewählt  
sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropy-  
lenglycolen (II b)und R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen sub-  
stituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder  
verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24  
Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis  
2000 stehen.**EP 1 188 820 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der kompakten Formkörper, die wasch- und 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 sowie Reinigungsmittelttabletten für das maschinelle Geschirrspülen.

**[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. Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern auftritt, ist die Friabilität der Formkörper bzw. deren oftmals unzureichende Stabilität gegen Abrieb. So können zwar hinreichend bruchstabile, d.h. harte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, oft sind diese aber den Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung, d.h. Fall- und Reibebeanspruchungen, nicht ausreichend gewachsen, so daß Kantenbruch- und Abrieberscheinungen das Erscheinungsbild des Formkörpers beeinträchtigen oder gar zu einer völligen Zerstörung der Formkörperstruktur führen.

**[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.

**[0004]** Die Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die auch im deutschen Sprachgebrauch zunehmend als "coating" bezeichnet wird, ist Gegenstand einiger Patentanmeldungen.

**[0005]** So beschreiben die europäischen Patentanmeldungen **EP 846 754**, **EP 846 755** und **EP 846 756** (Procter & Gamble) beschichtete Waschmittelttabletten, die einen "Kern" aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel sowie ein "coating" umfassen, wobei als Beschichtungsmaterialien Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure eingesetzt werden, die gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie beispielsweise Desintegrationshilfsmittel, enthalten.

**[0006]** Beschichtete Waschmittelttabletten sind auch Gegenstand der europäischen Patentanmeldung **EP 716 144** (Unilever). Nach den Angaben in dieser Schrift läßt sich die Härte der Tabletten durch ein "coating" verstärken, ohne daß die Zerfalls- und Lösezeiten beeinträchtigt werden. Als Beschichtungsagentien werden filmbildende Substanzen, insbesondere Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäure oder Zucker sowie Polyethylenglycole genannt.

**[0007]** Die im Stand der Technik offenbarten Lösungsvorschläge nutzen dabei Beschichtungsmaterialien, welche im späteren Wasch- oder Reinigungsvorgang teilweise nur zögerlich lösbar sind und zum Teil durch den Zusatz von Desintegrationshilfsmitteln überhaupt erst desintegrierbar gemacht werden müssen. Auf diese Weise steht entweder am Anfang des Reinigungsganges keine oder nicht genügen Aktivsubstanz in der Flotte zur Verfügung, oder eine Dosierbarkeit über Einspülkammern von Haushaltswaschmaschinen ist nicht ohne zusätzliche Kosten gegeben.

**[0008]** Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, beschichtete Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, bei denen die vorteilhaften Eigenschaften der höheren Härten ohne Beeinträchtigung der kurzen Zerfallszeiten mit geringen Mengen an Beschichtungsagentien erreicht werden, wobei als Beschichtungsmaterialien solche Stoffe bereitgestellt werden sollten, die neben dem mechanischen Schutz der Formkörper auch ohne den Zusatz weiterer Hilfsstoffe gut löslich und/oder desintegrierbar sind. Die Resistenz der Formkörper gegenüber Fall- und Reibbelastungen sollte gegenüber den bekannten Formkörpern erreicht oder weiter verbessert werden. Im Idealfall soll-

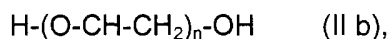
ten die beschichteten Formkörper mit minimiertem Verpackungsaufwand, d.h. mit einer kostengünstigeren Einzelverpackung oder sogar ganz ohne Einzelverpackung an den Handel ausgeliefert werden können, ohne daß die Lagerstabilität der Formkörper hierunter leidet. Ein leicht durchzuführendes und universell anwendbares Verfahren zur Herstellung solcher beschichteter Formkörper bereitzustellen, war eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

**[0009]** Es wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Polyurethane, die als Diolkomponente wenigstens anteilsweise Polyethylen- oder Polypropylenglycole enthalten, auch zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eignen und diesen vorteilhafte Eigenschaften verleihen.

**[0010]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, wobei die Formkörper mit einer Beschichtung versehen sind, welche Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) enthält



wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b)



und  $\text{R}^1$  sowie  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

**[0011]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind mit einer Beschichtung versehen, die bestimmte Polyurethane enthält. Diese Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

**[0012]** Polyurethane sind Polyaddukte aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

- einem Di- oder Polyisocyanat (A) und
- einer Verbindung (B) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül

**[0013]** Die in der Beschichtung der erfindungsgemäßen Formkörper enthaltenen Polyurethane werden dabei aus Reaktionsgemischen erhalten, in denen mindestens ein Diisocyanat der Formel (I) und mindestens ein Polyethylenglycol der Formel (II a) und/oder mindestens ein Polypropylenglycol der Formel (II b) enthalten sind.

**[0014]** Zusätzlich können die Reaktionsgemische weitere Polyisocyanate enthalten. Auch ein Gehalt der Reaktionsgemische - und damit der Polyurethane - an anderen Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyetherolen und Polyesterolen ist möglich. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

**[0015]** Bei Zusatz weiterer Dirole etc. sind bestimmte Mengenverhältnisse zu den erfindungsgemäß zwingend im Polyurethan vorliegenden Polyethylen- und/oder Polypropylenglycoleinheiten zu beachten. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Dirole ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b).

**[0016]** Die Beschichtung kann neben den speziellen Polyurethanen weitere Inhaltsstoffe wie andere Beschichtungsmaterialien oder Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Farb- und/oder Duftstoffe oder Desintegrationshilfsmittel, enthalten. Bevorzugt sind erfindungsgemäß aber Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Beschichtung mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt minde-

stens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% Polyurethane enthält, wobei erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt sind, bei denen die Beschichtung vollständig aus Polyurethan besteht.

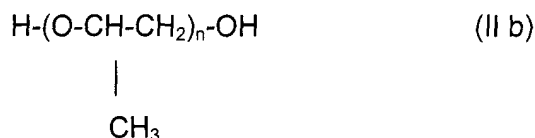
**[0017]** Die erfindungsgemäß als Beschichtungsmaterial eingesetzten Polyurethane enthalten als Monomerbaustein Diisocyanate der Formel (I). Als Diisocyanate werden überwiegend Hexamethyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die vorstehend aufgeführte Formel I beschreiben, in der R<sup>1</sup> für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen- Ethylen- Propylen, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. -Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethyldiisocyanat (HMDI) gilt R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht R<sup>1</sup> für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, und in Isophorondiisocyanat steht R<sup>1</sup> für den Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon).

**[0018]** Die erfindungsgemäß als Beschichtungsmaterial eingesetzten Polyurethane enthalten als Monomerbaustein weiterhin Diole der Formel (II), wobei diese Diole mindestens anteilsweise aus der Gruppe der Polyethylenglycole (II a) und/oder der Polypropylenglycole (II b) stammen. Polyethylenglycole sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (II a)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und 2000 annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel (II a) entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 als Monomerbaustein einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG (Union Carbide), Emkapol® (ICI Americas), Lipoxol® MED (HÜLS America), Polyglycol® E (Dow Chemical), Alkapol® PEG (Rhône-Poulenc), Lutrol® E (BASF).

**[0019]** Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel (II b)

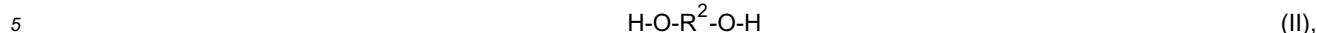


genügen, wobei n Werte zwischen 5 und 2000 annehmen kann.

**[0020]** Sowohl im Falle von Verbindungen der Formel (II a) als auch bei Verbindungen der Formel (II b) sind solche Vertreter bevorzugte Monomerbausteine, bei denen die Zahl n für eine Zahl zwischen 6 und 1500, vorzugsweise zwischen 7 und 1200, besonders bevorzugt zwischen 8 und 1000, weiter bevorzugt zwischen 9 und 500 und insbesondere zwischen 10 und 200 steht. Für bestimmte Anwendungen können Polyethylen- und Polypropylenglycole der Formeln (II a) und/oder (II b) bevorzugt sein, in denen n für eine Zahl zwischen 15 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, besonders bevorzugt zwischen 25 und 75 und insbesondere zwischen 30 und 60 steht.

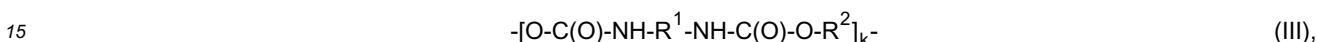
**[0021]** Beispiele für optional weiter in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Polyurethane enthaltene Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethyldiamin und α,ω-Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Polyurethane in der Beschichtung zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethyldiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylolpropionsäure, enthalten, sind bevorzugt.

**[0022]** Diese Aussagen zusammenfassend, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) enthält



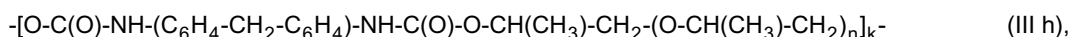
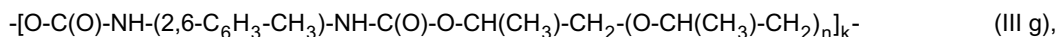
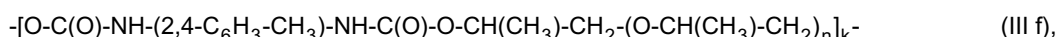
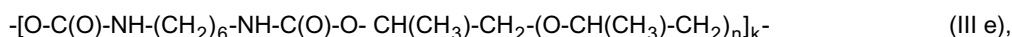
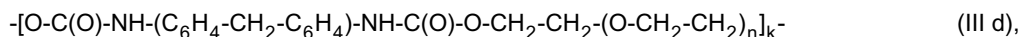
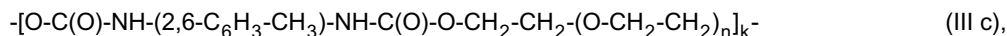
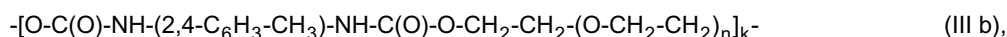
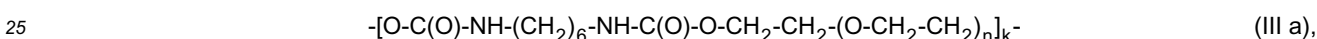
wobei  $\text{R}^1$  für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon) steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 4$  bis 1999.

**[0023]** Je nachdem, welche Reaktionspartner man miteinander zu den Polyurethanen umsetzt, gelangt man zu Polymeren mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Hier sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Polyurethane in der Beschichtung Struktureinheiten der Formel (III) aufweisen



in der  $\text{R}^1$  für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ , wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 199 und  $k$  eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

**[0024]** Hierbei sind die als bevorzugt beschriebenen Diisocyanate mit allen als bevorzugt beschriebenen Diolen zu Polyurethanen umsetzbar, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper eine Polyurethan-Beschichtung aufweisen, die eine oder mehrere der Struktureinheiten (III a) bis (III h) besitzen:



wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 199 und  $k$  eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

**[0025]** Wie bereits vorstehend erwähnt, können die Reaktionsmischungen neben Diisocyanaten (I) und Diolen (II) auch weitere Verbindungen aus der Gruppe der Polyisocyanate (insbesondere Triisocyanate und Tetraisocyanate) sowie aus der Gruppe der Polyole und/oder Di- bzw. Polymaine enthalten. Insbesondere Triole, Tetrole, Pentole und Hexole sowie Di- und Triamine können in den Reaktionsmischungen enthalten sein. Ein Gehalt an Verbindungen mit mehr als zwei "aktiven" H-Atomen (alle vorstehend genannten Stoffklassen mit Ausnahme der Diamine) führt zu einer teilweisen Vernetzung der Polyurethan-Reaktionsprodukte und kann vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise Steuerung des Auflösungsverhaltens, Abriebstabilität oder Flexibilität der Beschichtung, Verfahrensvorteile beim Aufbringen der Beschichtung etc. bewirken. Üblicherweise beträgt der Gehalt solcher Verbindungen mit mehr als zwei "aktiven"

H-Atomen an der Reaktionsmischung weniger als 20 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Reaktionspartner für die Diisocyanate, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

**[0026]** Die Beschichtung kann neben den Polyurethanen weitere Beschichtungsmaterialien wie beispielsweise andere Polymere oder auch Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wie Farbstoffe, Duftstoffe etc. enthalten, wobei dies nur in einigen Fällen bevorzugt ist (siehe oben).

**[0027]** In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besitzen die Polyurethane in der Beschichtung Molmassen von 5000 bis 150.000 g/mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 10.000 bis 100.000 g/mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 20.000 bis 50.000 g/mol<sup>-1</sup>. Entsprechende Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0028]** Die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen auch bei geringen Mengen an Beschichtungsmaterial bereits deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Menge an Beschichtungsmaterial weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% des Gesamtgewichts des beschichteten Formkörpers ausmacht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung größer als 10 zu 1, vorzugsweise größer als 25 zu 1 und insbesondere größer als 50 zu 1 ist, sind daher bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

**[0029]** Durch die geringen Mengen, in denen die vorstehend genannten Polymere bereits eine hoch belastbare und vorteilhafte Beschichtung der vorher verpreßten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bewirken, lassen sich Beschichtungsdicken realisieren, die im Vergleich zu den Abmessungen der Formkörper klein sind. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern beträgt die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 500 µm, vorzugsweise 0,5 bis 250 µm und insbesondere 5 bis 100 µm.

**[0030]** Neben den Polyurethanen können die erfindungsgemäßen beschichteten Formkörper in der Beschichtung auch weitere Inhaltsstoffe enthalten, wobei sich insbesondere weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln bewährt haben. Diese Substanzen werden weiter unten ausführlich beschrieben generell sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Desintegrationshilfsmittel, Farbstoffe, optischen Aufheller, Duftstoffe, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel, Komplexbildner, Tenside, Vergrauungsinhibitoren und deren Mischungen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, enthält.

**[0031]** Es ist erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil möglich, leicht lösliche Stoffe, sogenannte Lösungsvermittler, in die Beschichtung einzuarbeiten. Besonders bevorzugte Lösungsvermittler weisen Löslichkeiten oberhalb von 200 Gramm Lösungsvermittler in einem Liter deionisierten Wasser von 20°C auf. Als solche bevorzugten Lösungsvermittler zur Einarbeitung in die Beschichtung eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ganze Reihe von Verbindungen, die sowohl aus der Gruppe der kovalenten Verbindungen als auch aus der Gruppe der Salze stammen können. Es ist dabei bevorzugt, wenn die Lösungsvermittler noch höhere Löslichkeiten aufweisen, so daß Lösungsvermittler als Zusatz zur Beschichtung bevorzugt sind, die eine Löslichkeit von mehr als 250 g pro Liter Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mehr als 300 g pro Liter Wasser bei 20°C und insbesondere von mehr als 350 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen. Einen Überblick über die Löslichkeiten von im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeigneten Lösungsvermittlern gibt die nachfolgende Aufstellung. Die in dieser Tabelle angegebenen Löslichkeitswerte beziehen sich - sofern nicht andere Temperaturen explizit genannte werden - auf die Löslichkeit bei 20 °C.

Natriumcarbonat-Monohydrat	210 g/l
Natriumcarbonat-Decahydrat	210 g/l
Lactose-Monohydrat (25 °C)	216 g/l
di-Natriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat	218 g/l
Kaliumdihydrogenphosphat	222 g/l
Kaliumhydrogencarbonat	224 g/l
Natriumdithionit	224 g/l
Fumarsäure-Dinatriumsalz (25 °C)	228 g/l
Calciumlävulinat	250 g/l
Glycin (25 °C)	250 g/l
Kaliummonopersulfat	256 g/l
tri-Natriumphosphat-Dodecahydrat	258 g/l

# EP 1 188 820 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ammonium Eisen(II)-sulfat-Hexahydrat	269 g/l
Magnesiumsulfat	269 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat (12 °C)	270 g/l
di-Natriumtartrat-Dihydrat	290 g/l
Calciumacetat-Hydrat	300 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(III)	315 g/l
Kaliumnitrat	320 g/l
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	330 g/l
L(+)-Ascorbinsäure	333 g/l
Kaliumchlorid	340 g/l
Lithiumsulfat-Monohydrat	340 g/l
Zinksulfat-Monohydrat	350 g/l
di-Kaliumoxalat-Monohydrat	360 g/l
Natriumchlorid	360 g/l
L(-)-Äpfelsäure	363 g/l
Natriumbromat	364 g/l
Ammoniumchlorid	370 g/l
Ammoniumdihydrogenphosphat	370 g/l
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	400 g/l
Natriumazid (17 °C)	417 g/l
L-Lysinmonohydrochlorid	420 g/l
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	420 g/l
Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l
Kaliumhydrogensulfat	490 g/l
Natriumacetat	490 g/l
Natriumsulfit (40 °C)	495 g/l
Magnesiumperchlorat-Hydrat (25 °C)	500 g/l
Lithiumnitrat	522 g/l
β-Alanin (25 °C)	545 g/l
L(-)-Sorbitose (17 °C)	550 g/l
Natriumperoxodisulfat	556 g/l
Natriumthiocyanat	570 g/l
Ammoniumperoxodisulfat	582 g/l
Gluconsäure Natriumsalz (25 °C)	590 g/l
Ammoniumbromid	598 g/l
Aluminiumsulfat-18-Hydrat	600 g/l
Aluminiumsulfat-Hydrat (16-18 H <sub>2</sub> O)	600 g/l
Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat	630 g/l
Kaliumbromid	650 g/l

# EP 1 188 820 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Natriumhydrogensulfat-Monohydrat	670 g/l
D(+)-Galactose (25 °C)	680 g/l
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	680 g/l
di-Ammoniumhydrogenphosphat	690 g/l
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	710 g/l
Calciumchlorid	740 g/l
tri-Lithiumcitrat-Tetrahydrat (25 °C)	745 g/l
Ammoniumsulfat	760 g/l
Mangan(II)-sulfat-Monohydrat	762 g/l
Maleinsäure (25 °C)	788 g/l
Ammoniumcarbamat	790 g/l
Natriumbromid	790 g/l
D(+)-Glucose-Monohydrat (25 °C)	820 g/l
Lithiumchlorid	820 g/l
Natriumformiat	820 g/l
Saccharin Natriumsalz-Hydrat	830 g/l
Natriumnitrat	880 g/l
tri-Kaliumphosphat-Heptahydrat	900 g/l
Natriumsulfat-Decahydrat	900 g/l
Eisen(III)-chlorid	920 g/l
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	920 g/l
tri-Natriumcitrat-5,5-Hydrat (25 °C)	920 g/l
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l
Ammoniumcarbonat	1000 g/l
Calciumchlorid-Dihydrat	1000 g/l
Natriumchlorat	1000 g/l
Natriumpolyphosphat	1000 g/l
Natriumsalicylat	1000 g/l
Resorcin	1000 g/l
Harnstoff	1080 g/l
Natriumhydroxid	1090 g/l
Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat	1103 g/l
Kaliumhydroxid	1120 g/l
Ammoniumnitrat	1183 g/l
Natriumacetat-Trihydrat	1190 g/l
Ammoniumeisen(III)-citrat	1200 g/l
Mangan(II)-chlorid-Dihydrat	1200 g/l
Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat (25 °C)	1240 g/l
Kaliumiodid	1270 g/l



# EP 1 188 820 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Malonsäure	1390 g/l
Mangan(II)-chlorid	1400 g/l
DL-Äpfelsäure (26 °C)	1440 g/l
Ammoniumacetat	1480 g/l
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (10 °C)	1600 g/l
di-Kaliumhydrogenphosphat	1600 g/l
Citronensäure-Monohydrat	1630 g/l
Ammoniumthiocyanat (19 °C)	1650 g/l
tri-Kaliumcitrat-Monohydrat (25 °C)	1670 g/l
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	1670 g/l
Ammoniumiodid	1700 g/l
Cäsiumsulfat	1790 g/l
Natriumiodid	1790 g/l
Cäsiumchlorid	1800 g/l
Zinknitrat-Hexahydrat	1800 g/l
Zinknitrat-Tetrahydrat	1800 g/l
Ammoniumamidosulfonat	1950 g/l
Saccharose (15 °C)	1970 g/l
Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	1980 g/l
di-Kalimtartrat-Hemihydrat	2000 g/l
Natriumperchlorat-Monohydrat (15 °C)	2090 g/l
Kaliumthiocyanat	2170 g/l
D(+)-Mannose (17 °C)	2480 g/l
Melibiose-Monohydrat (25 °C)	2500 g/l
Kaliumacetat	2530 g/l
Cäsiumcarbonat	2615 g/l
Zinkchlorid	3680 g/l
D(-)-Fructose	3750 g/l
Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat	3800 g/l
Zinkiodid	4500 g/l
Calciumchlorid-Hexahydrat	5360 g/l

50

**[0032]** Die Menge, in denen die genannten Substanzen in die erfindungsgemäße Beschichtung inkorporiert werden können, liegen vorteilhafterweise im vorstehend genannten Bereich, d.h. bei Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Beschichtung.

**[0033]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Lösungsvermittler sind die folgenden Substanzen:

55

Lactose-Monohydrat (25 °C)	216 g/l
Natriumdithionit	224 g/l
Fumarsäure-Dinatriumsalz (25 °C)	228 g/l

# EP 1 188 820 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Calciumlävulinat	250 g/l
Glycin (25 °C)	250 g/l
Kaliummonopersulfat	256 g/l
Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat	269 g/l
Magnesiumsulfat	269 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat (12 °C)	270 g/l
di-Natriumtartrat-Dihydrat	290 g/l
Calciumacetat-Hydrat	300 g/l
Kaliumhexacyanoferrat(III)	315 g/l
Kaliumnitrat	320 g/l
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	330 g/l
L(+)-Ascorbinsäure	333 g/l
Kaliumchlorid	340 g/l
Lithiumsulfat-Monohydrat	340 g/l
Zinksulfat-Monohydrat	350 g/l
di-Kaliumoxalat-Monohydrat	360 g/l
Natriumchlorid	360 g/l
L(-)-Äpfelsäure	363 g/l
Natriumbromat	364 g/l
Ammoniumchlorid	370 g/l
Ammoniumdihydrogenphosphat	370 g/l
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	400 g/l
Natriumazid (17 °C)	417 g/l
L-Lysinmonohydrochlorid	420 g/l
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	420 g/l
Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l
Kaliumhydrogensulfat	490 g/l
Natriumacetat	490 g/l
Natriumsulfit (40 °C)	495 g/l
Magnesiumperchlorat-Hydrat (25 °C)	500 g/l
Lithiumnitrat	522 g/l
β-Alanin (25 °C)	545 g/l
L(-)-Sorbitose (17 °C)	550 g/l
Natriumperoxodisulfat	556 g/l
Natriumthiocyanat	570 g/l
Ammoniumperoxodisulfat	582 g/l
Gluconsäure Natriumsalz (25 °C)	590 g/l
Ammoniumbromid	598 g/l
Aluminiumsulfat-18-Hydrat	600 g/l

# EP 1 188 820 A1

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Aluminiumsulfat-Hydrat (16-18 H <sub>2</sub> O)	600 g/l
Kaliumnatriumtartrat-Tetrahydrat	630 g/l
Kaliumbromid	650 g/l
Natriumhydrogensulfat-Monohydrat	670 g/l
D(+)-Galactose (25 °C)	680 g/l
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	680 g/l
di-Ammoniumhydrogenphosphat	690 g/l
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	710 g/l
Calciumchlorid	740 g/l
tri-Lithiumcitrat-Tetrahydrat (25 °C)	745 g/l
Ammoniumsulfat	760 g/l
Mangan(II)-sulfat-Monohydrat	762 g/l
Maleinsäure (25 °C)	788 g/l
Ammoniumcarbamat	790 g/l
Natriumbromid	790 g/l
D(+)-Glucose-Monohydrat (25 °C)	820 g/l
Lithiumchlorid	820 g/l
Natriumformiat	820 g/l
Saccharin Natriumsalz-Hydrat	830 g/l
Natriumnitrat	880 g/l
Eisen(III)-chlorid	920 g/l
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	920 g/l
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l
Ammoniumcarbonat	1000 g/l
Calciumchlorid-Dihydrat	1000 g/l
Natriumchlorat	1000 g/l
Natriumsalicylat	1000 g/l
Resorchin	1000 g/l
Harnstoff	1080 g/l
Natriumhydroxid	1090 g/l
Kaliumhydroxid	1120 g/l
Ammoniumnitrat	1183 g/l
Natriumacetat-Trihydrat	1190 g/l
Ammoniumeisen(III)-citrat	1200 g/l
Mangan(II)-chlorid-Dihydrat	1200 g/l
Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat (25 °C)	1240 g/l
Kaliumiodid	1270 g/l
Malonsäure	1390 g/l
Mangan(II)-chlorid	1400 g/l

(fortgesetzt)

DL-Äpfelsäure (26 °C)	1440 g/l
Ammoniumacetat	1480 g/l
Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (10 °C)	1600 g/l
Ammoniumthiocyanat (19 °C)	1650 g/l
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	1670 g/l
Ammoniumiodid	1700 g/l
Cäsiumsulfat	1790 g/l
Natriumiodid	1790 g/l
Cäsiumchlorid	1800 g/l
Zinknitrat-Hexahydrat	1800 g/l
Zinknitrat-Tetrahydrat	1800 g/l
Ammoniumamidosulfonat	1950 g/l
Saccharose (15 °C)	1970 g/l
Mangan(II)-chlorid-Tetrahydrat	1980 g/l
di-Kalimtartrat-Hemihydrat	2000 g/l
Natriumperchlorat-Monohydrat (15 °C)	2090 g/l
Kaliumthiocyanat	2170 g/l
D(+)-Mannose (17 °C)	2480 g/l
Melibiose-Monohydrat (25 °C)	2500 g/l
Kaliumacetat	2530 g/l
Cäsiumcarbonat	2615 g/l
Zinkchlorid	3680 g/l
D(-)-Fructose	3750 g/l
Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat	3800 g/l
Zinkiodid	4500 g/l
Calciumchlorid-Hexahydrat	5360 g/l

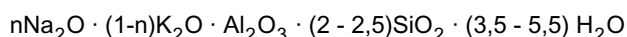
**[0034]** Vorstehend wurden die Bestandteile der Beschichtung der erfindungsgemäßen Formkörper näher beschrieben. Im folgenden werden die Bestandteile der Formkörper an sich, d.h. der unbeschichteten Formkörper, beschrieben. Diese Formkörper werden nachfolgend zum Teil als "Basisformkörper" bezeichnet, um eine verbale Abgrenzung gegen den Begriff "Formkörper" oder "Tablette" für die erfindungsgemäß beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu erreichen, zum Teil wird aber auch der allgemeine Begriff "Formkörper" verwendet. Da der Gegenstand der vorliegenden Erfindung mit einer Beschichtung versehene Basisformkörper sind, gelten die nachstehend für den Basisformkörper gemachten Angaben selbstverständlich auch für erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die die entsprechenden Bedingungen erfüllen, und umgekehrt.

**[0035]** Die Basisformkörper enthalten als wesentliche Bestandteile Gerüststoff(e). In den erfindungsgemäßen Basisformkörpern können 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.

**[0036]** 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. 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  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

**[0037]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0038]** Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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.

**[0041]** Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm<sup>-3</sup>). 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.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  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),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm<sup>-3</sup>, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

**[0042]** Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm<sup>-3</sup>, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H<sub>2</sub>O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm<sup>-3</sup>, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H<sub>2</sub>O), 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),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

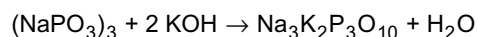
**[0043]** Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm<sup>-3</sup> und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von 2,536 gcm<sup>-3</sup> 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  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  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.

**[0044]** Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $Na_4P_2O_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $Na_4P_2O_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  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),  $K_4P_2O_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

**[0045]** 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.

**[0046]** Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $Na_5P_3O_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $NaO\text{-}[P(O)(ONa)\text{-O}]_n\text{-Na}$  mit  $n=3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  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,  $K_5P_3O_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) 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:



**[0047]** 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.

**[0048]** Als organische Cobuilder können in den Basisformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0049]** 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.

**[0050]** 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 milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0051]** 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  $70000 \text{ g/mol}$ .

**[0052]** 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.  
**[0053]** 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.

**[0054]** 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.

**[0055]** 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.-%.

**[0056]** Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

**[0057]** 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.

**[0058]** Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0059]** 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.

**[0060]** 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.

**[0061]** 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.

**[0062]** 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 C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0063]** 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.-%.

**[0064]** 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.

**[0065]** 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), Diethylentriaminpentamethylen-

phosphonat (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.

**[0066]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

**[0067]** Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Die Menge an eingesetzten Buildern ist 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.-%).

**[0068]** Bevorzugte Basisformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den Basisformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

**[0069]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-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<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0070]** 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.

**[0071]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-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 Anionentenside.

**[0072]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-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.

**[0073]** Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-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 eingegrenzter 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.

**[0074]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Sei-



fengemische.

**[0075]** Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

**[0076]** Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

**[0077]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

**[0078]** 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.

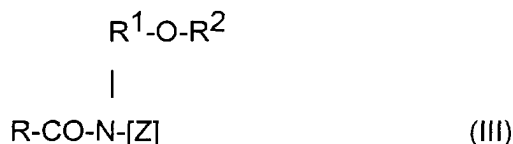
**[0079]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0080]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> 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.

**[0081]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffa-

tomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-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.

**[0082]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose.

**[0083]** Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0084]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Basisformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

**[0085]** So sind beispielsweise Basisformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e) enthalten und Gesamt-Tensidgehalte oberhalb von 2,5 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 5 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, aufweisen. Besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

**[0086]** Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Basisformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

**[0087]** Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Basisformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

**[0088]** Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Basisformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

**[0089]** 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 Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

**[0090]** 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.

**[0091]** Bevorzugte Basismittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

**[0092]** Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Basisformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> 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, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegra-

tionsmittel 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.

**[0093]** Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vormischungen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

**[0094]** 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.

**[0095]** 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.

**[0096]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei bevorzugte Desintegrationshilfsmittel mittlere Teilchengrößen oberhalb von 300 µm, vorzugsweise oberhalb von 400 µm und insbesondere oberhalb von 500 µm aufweisen.

**[0097]** Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

**[0098]** Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der vorliegenden Erfindung Bleichmittel enthalten. Hierbei haben sich insbesondere die gebräuchlichen Bleichmittel aus der Gruppe Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat bewährt, wobei letzteres deutlich bevorzugt ist.

**[0099]** "Natriumpercarbonat" ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxyhydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14 \text{ gcm}^{-3}$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

**[0100]** Natriumcarbonatperoxyhydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung "Natriumpercarbonat" sich in der Praxis durchgesetzt.

**[0101]** Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

**[0102]** Bei den eingesetzten Bleichmitteln ist der Gehalt der Formkörper an diesen Stoffen vom Einsatzzweck der

Formkörper abhängig. Während übliche Universalwaschmittel in Tablettenform zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboostertabletten zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

**[0103]** Zusätzlich zu den eingesetzten Bleichmitteln können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper Bleichaktivator(en) enthalten, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazin-derivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat 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 Übergangsmetallsalze 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]** Wenn die erfindungsgemäßen Formkörper Bleichaktivatoren enthalten, enthalten sie, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Formkörper können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteltabletten Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmitteltabletten durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

**[0106]** Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylethylendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

**[0107]** Neben den genannten Bestandteilen Bleichmittel, Bleichaktivator, Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

**[0108]** Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 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.

**[0109]** Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-220, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

**[0110]** Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol® -Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

**[0111]** Die Formkörper können optische Aufheller vom Typ der 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. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

**[0112]** Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts 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,  $\alpha$ -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, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0113]** Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. 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.

**[0114]** 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 be-

sonderem 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, Pullulasen 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.

**[0115]** 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.

**[0116]** 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.

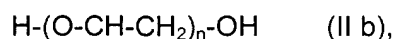
**[0117]** Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

**[0118]** Die erfindungsgemäßen Formkörper werden in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt werden in an sich bekannter Weise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch Verpressen teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen hergestellt, die zweiten Schritt mit der Beschichtung versehen werden.

**[0119]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch an sich bekanntes Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung und nachfolgendes Eintauchen in oder Besprühen mit eine(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)



wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b)



und  $\text{R}^1$  sowie  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

**[0120]** Analog zu den Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sind auch beim erfindungsgemäßen Verfahren die genannten Polymere bevorzugt, so daß auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden kann.

**[0121]** Es folgt eine Beschreibung der zwei wesentlichen Verfahrensschritte.

**[0122]** Die Herstellung der erfindungsgemäß später zu beschichtenden 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 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.

**[0123]** 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 weg befördert. 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.

**[0124]** Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder 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 Exzentrerscheibe 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 je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

**[0125]** Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch 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 Matrizenstisch 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, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebepressen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten 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.

**[0126]** 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 mehrschichtiger 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 Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite 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 Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

**[0127]** Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen 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

**[0128]** Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen 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.

**[0129]** 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 werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

**[0130]** 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 Pharmatechnik 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).

**[0131]** 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 Ausbildung 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.

**[0132]** 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.

**[0133]** 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.

**[0134]** Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige 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 längsseite miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

**[0135]** 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.

**[0136]** 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.

**[0137]** Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Formkörper auch in Form von Ringkerntabletten, Kernmanteltabletten oder sogenannten "bulleye"-Tabletten hergestellt werden. Eine Übersicht über solche Ausführungsformen mehrphasiger Tabletten ist in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltabellete eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper von der einfachen Mehrphasentabellete bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

**[0138]** 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

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

**[0139]** Hierin steht  $\sigma$  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.

**[0140]** Bevorzugte Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper gehen von einem tensidhaltigen Granulat aus, das mit weiteren Aufbereitungskomponenten zu einem zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemisch aufbereitet wird. Völlig analog zu den vorstehenden Ausführungen über bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ist auch der Einsatz weiterer Inhaltsstoffe auf deren Herstellung zu übertragen. In bevorzugten Verfahren enthält das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich tensidhaltige(s) Granulat(e) und weist ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l auf.

**[0141]** In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren weist das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, auf.

**[0142]** Auch die weiteren Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können in das erfindungsgemäße Verfahren eingebracht werden, wozu auf die obenstehenden Ausführungen verwiesen wird. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredpositionsmitel, optischen Aufheller, Vergraugungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.

**[0143]** Der zweite Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Aufbringen der Beschichtung. Hierzu kann auf gängige Verfahren der Beschichtung von Körpern zurückgegriffen werden, insbesondere also das Eintauchen des Körpers in oder das Besprühen des Körpers mit eine(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion der genannten Polyurethane.

**[0144]** Da das Eintauchen von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern in Schmelzen oder Lösungen bzw. Dispersionen nur unter hohem technischen Aufwand zu den gewünschten dünnen Beschichtungen führt, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, Polymerlösungen bzw. Dispersionen auf die Formkörper aufzusprühen, wobei das Lösungs- bzw. Dispergiermittel verdampft und eine Beschichtung auf dem Formkörper zurückläßt. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polyurethane auf die Formkörper aufgesprüht, wobei die wäßrige Lösung, jeweils bezogen auf die Lösung, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polyurethan(e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und

insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

**[0145]** Um die Trocknungszeit zu verkürzen, können der wäßrigen Lösung weitere mit Wasser mischbare leichtflüchtige Lösungsmittel zugemischt werden. Diese stammen insbesondere aus der Gruppe der Alkohole, wobei Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol bevorzugt sind. Aus Kostengründen empfehlen sich besonders Ethanol und iso-Propanol.

**[0146]** Das Aufsprühen solcher wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, die dem Fachmann geläufig sind. Beispielsweise kann die Lösung bzw. Dispersion mittels eines Pumpsystems einer Düse zugeführt werden, wo die Lösung bzw. Dispersion durch die hohen Scherkräfte fein zerstäubt wird. Der entstehende Sprühnebel kann dann auf die zu beschichtenden Formkörper gerichtet werden, welche nachfolgend optional unter Zuhilfenahme geeigneter Maßnahmen (beispielsweise Anblasen mit erwärmter Luft) getrocknet werden. Es ist aber auch möglich, eine Mehrstoffdüse zu verwenden und die wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen mit Hilfe eines Gasstroms durch die Düse zu vernebeln. Im einfachsten Fall wird eine Zweistoffdüse eingesetzt und als Trägergas Druckluft verwendet. Um die Dispersion gegebenenfalls vor Oxidation oder anderen Wechselwirkungen mit dem Trägergas zu schützen, können auch andere Trägergase wie beispielsweise Stickstoff, Edelgase, niedere Alkane oder Ether eingesetzt werden.

**[0147]** Es ist ebenfalls möglich, den Gehalt der Dispersion bzw. Lösung an Wasser zu verringern, was die Trocknungszeiten verkürzt, Wechselwirkungen mit feuchtigkeitsempfindlichen Inhaltsstoffen auf der Formkörperoberfläche minimiert und die Produktionskosten senkt. Auch hier bieten sich die vorstehend genannten niederen Alkohole als Lösungsmittel an, wobei völlig wasserfreie Lösungsmittelgemische weniger bevorzugt sind, da bestimmte Mengen an Wasser die Ausbildung einer gleichmäßigen Coating-Schicht begünstigen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Lösung bzw. Dispersion eines oder mehrerer Polyurethane in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aus der Gruppe Wasser, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan und deren Mischungen mit Hilfe von inerten Treibmitteln aus der Gruppe Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen auf die Formkörper aufgesprüht.

**[0148]** Bei solchen erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrensvarianten weisen die Lösungen bzw. Dispersionen vorteilhafterweise folgende Zusammensetzung auf, wobei sich die Angaben jeweils auf die aufzusprühende Dispersion beziehen:

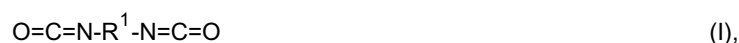
- i) 30 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan oder deren Mischungen,
- ii) 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Wasser,
- iii) 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polyurethane.

**[0149]** Andere Inhaltsstoffe der aufzusprühenden Dispersionen können beispielsweise Farb- oder Duftstoffe bzw. Pigmente sein. Solche Additive verbessern beispielsweise den visuellen oder olfaktorischen Eindruck der erfindungsgemäß beschichteten Formkörper. Farb- und Duftstoffe wurden vorstehend ausführlich beschrieben. Als Pigmente kommen beispielsweise Weißpigmente wie Titandioxid oder Zinksulfid, Perlglanzpigmente oder Farbpigmente in Betracht, wobei letztere in anorganische Pigmente und organische Pigmente aufgeteilt werden können. Alle genannten Pigmente werden im Falle ihres Einsatzes vorzugsweise feinteilig, d.h. mit mittleren Teilchengrößen von 100 µm und deutlich darunter, eingesetzt.

**[0150]** Um die Ausbildung einer gleichmäßigen und möglichst dünnen Beschichtung zu erreichen, ist es bevorzugt, die Lösung bzw. Dispersion der Beschichtungsmaterialien möglichst fein zu vernebeln, bevor sie auf den Formkörper auftrifft. Erfindungsgemäße Verfahren, in denen die betreffende Lösung und/oder Dispersion über eine Düse auf die Formkörper aufgebracht wird, wobei die mittlere Tröpfchengröße im Sprühnebel weniger als 100 µm, vorzugsweise weniger als 50 µm und insbesondere weniger als 35 µm, beträgt, sind dabei bevorzugt. Auf diese Weise läßt sich die vorstehend genannte bevorzugte Dicke der Beschichtung leicht realisieren.

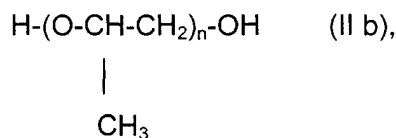
**[0151]** Da die erfindungsgemäß als Beschichtung eingesetzten Polymere unzersetzt schmelzbar sind, ist es vorteilhaft möglich, auf den Einsatz von Lösungen oder Dispersionen zu verzichten und stattdessen eine Schmelze der Beschichtung auf die Formkörper aufzubringen. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen eine Schmelze aus einem oder mehreren Polyurethanen, die gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält, auf die Formkörper aufgebracht wird, sind erfindungsgemäß daher bevorzugt.

**[0152]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polymeren oder Polymergemischen zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)





wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b)

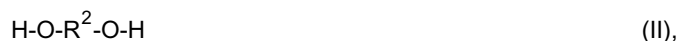


und R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

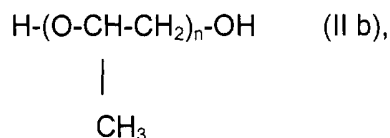
**[0153]** Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung (Inhaltsstoffe, Zusammensetzung des Vorgemischs, bevorzugte Polymere etc.) gilt analog das vorstehend für das erfindungsgemäße Verfahren Gesagte.

### Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Gerüststoff(e) sowie gegebenenfalls weitere Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Formkörper mit einer Beschichtung versehen sind, welche Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) enthält



wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b)



und R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

2. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mit einer Beschichtung versehen sind, bei der mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Dirole ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylenglycolen (II b).

3. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beschichtung mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% Polyurethane enthält.

4. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beschichtung vollständig aus Polyurethan besteht.

5. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beschichtung Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) enthält



wobei  $\text{R}^1$  für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon) steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 4$  bis 1999.

6. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyurethane in der Beschichtung Struktureinheiten der Formel (III) aufweisen



in der  $\text{R}^1$  für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ , wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 199 und  $k$  eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

7. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyurethane in der Beschichtung zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethyldiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylolpropionsäure, enthalten.

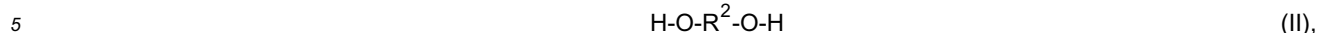
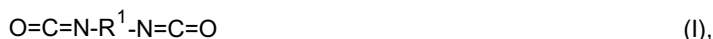
8. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyurethane in der Beschichtung Molmassen von 5000 bis 150.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 10.000 bis 100.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 20.000 bis 50.000  $\text{g mol}^{-1}$  aufweisen.

9. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von unbeschichtetem Formkörper zu Beschichtung größer als 10 zu 1, vorzugsweise größer als 25 zu 1 und insbesondere größer als 50 zu 1 ist.

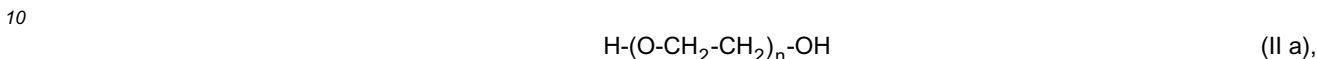
10. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der Beschichtung auf dem Formkörper 0,1 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,5 bis 250  $\mu\text{m}$  und insbesondere 5 bis 100  $\mu\text{m}$ , beträgt.

11. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Beschichtung zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Desintegrationshilfsmittel, Farbstoffe, optischen Aufheller, Duftstoffe, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silberschutzmittel, Komplexbildner, Tenside, Vergrauungsinhibitoren und deren Mischungen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Beschichtung, enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch an sich bekanntes Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung und nachfolgendes Eintauchen in oder Besprühen mit eine(r) Schmelze, Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)



wobei die Diöle mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylen-glycolen (II b)



und R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

**13.** Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine wäßrige Lösung eines oder mehrerer Polyurethane auf die Formkörper aufgesprüht wird, wobei die wäßrige Lösung, jeweils bezogen auf die Lösung, 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 4 bis 10 Gew.-% Polyurethan(e), optional bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere unter 5 Gew.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel sowie als Rest Wasser, enthält.

**14.** Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Lösung bzw. Dispersion eines oder mehrerer Polyurethane in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aus der Gruppe Wasser, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan und deren Mischungen mit Hilfe von inerten Treibmitteln aus der Gruppe Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen auf die Formkörper aufgesprüht wird.

**15.** Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung bzw. Dispersion folgende Zusammensetzung aufweist:

- iv) 30 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-% Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Heptan oder deren Mischungen,
- v) 0 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% Wasser,
- vi) 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polyurethane.

**16.** Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Schmelze aus einem oder mehreren Polyurethanen, die gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält, auf die Formkörper aufgebracht wird.

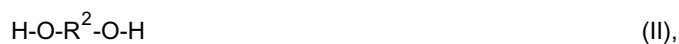
**17.** Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der zu beschichtende Formkörper durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs erhalten wird, das tensidhaltige(s) Granulat(e) enthält und ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

**18.** Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400µm, aufweist.

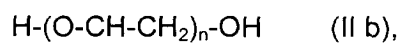
**19.** Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das teilchenförmige Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle,

Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthält.

20. Verwendung von Polymeren oder Polymergemischen zur Beschichtung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyurethane aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)



wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglycolen (II a) und/oder Polypropylen-glycolen (II b)



und  $\text{R}^1$  sowie  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 12 1218

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 846 754 A (PROCTER & GAMBLE) 10. Juni 1998 (1998-06-10) * Beispiel 1 *	1,9,11, 12,17,19	C11D17/00 C11D3/37 C11D11/00
A	WO 94 03510 A (BASF AG) 17. Februar 1994 (1994-02-17) * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 4; Ansprüche 1,2,5; Tabelle 1 *	1-7,20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. Januar 2002</b>	Prüfer <b>Saunders, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)

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

EP 01 12 1218

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

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

08-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0846754 A	10-06-1998	EP 0846754 A1	10-06-1998
		AU 7625098 A	29-06-1998
		BR 9713992 A	08-02-2000
		CN 1245528 A	23-02-2000
		EG 20970 A	30-07-2000
		HU 0000220 A2	28-06-2000
		JP 2001505603 T	24-04-2001
		TR 9901225 T2	23-08-1999
		WO 9824874 A1	11-06-1998
		US 6087311 A	11-07-2000
WO 9403510 A	17-02-1994	DE 4225045 A1	03-02-1994
		CA 2140665 A1	17-02-1994
		DE 59307474 D1	06-11-1997
		DE 59309565 D1	10-06-1999
		WO 9403510 A1	17-02-1994
		EP 0656021 A1	07-06-1995
		EP 0779310 A2	18-06-1997
		ES 2107673 T3	01-12-1997
		ES 2130860 T3	01-07-1999
		JP 7509741 T	26-10-1995

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