



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 382 665 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int Cl.7: **C11D 3/06**, C11D 17/00,
C11D 7/16, C11D 3/37,
C11D 3/36, C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **03019563.0**

(22) Anmeldetag: **14.12.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **23.12.1998 DE 19859807**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
99963522.0 / 1 141 191

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

(72) Erfinder:
• **Volk, Harald, Dr.
3939 Mondercange (LU)**

- **Greger, Manfred, Dr.
03587 Schiffflange (LU)**
- **Nitsch, Christian, Dr.
40591 Düsseldorf (DE)**
- **Härer, Jürgen, Dr.
40593 Düsseldorf (DE)**
- **Kaell, Christiane
4625 Differdange (LU)**
- **Jeschke, Peter, Dr.
41468 Neuss (DE)**
- **Pütz, Mike
2635 Luxemburg (LU)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 02/09/2003 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verwendung von Phosphat-Compounds**

(57) Die Verwendung von Phosphat-Compounds,
die mindestens 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat,
weniger als 5 Gew.-% Natriumpyrophosphat sowie ma-
ximal 18 Gew.-% Wasser enthalten und die als Agglo-

merate aus Primärteilchen vorliegen, führt zu einer Ver-
besserung der mechanischen Stabilität der Formkörper
in Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern.

EP 1 382 665 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphat-Compounds, die sich zur Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper eignen, sowie Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die derartige Compounds enthalten. Weiter wird ein Herstellverfahren für solche Phosphat-Compounds angegeben.

[0002] Im allgemeinen eignen sich Alkaliphosphate als phosphorhaltige Buildersubstanzen für Wasch- und Reinigungsmittel. Insbesondere werden Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatrium-dihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen verwendet. Am häufigsten wird davon das Pentanatriumtriphosphat eingesetzt.

[0003] Bei der Einarbeitung von Pentanatriumtriphosphat (STP) in Wasch- oder Reinigungsmittel ist zu beachten, daß dessen Hydratation ein stark exergonischer Vorgang ist, der zu Überhitzungen von Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen führen kann. Dementsprechend wird die Hydratation des STP in der Regel zumindest teilweise vor dem Mischen mit anderen Inhaltsstoffen durchgeführt.

[0004] In der Offenlegungsschrift DE 29 13 145 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittelgranulats beschrieben, bei dem wasserfreies Pentanatriumtriphosphat mit einem hohen Phase II - Gehalt in einem kontinuierlichen Mischer mit einer unterstöchiometrischen Menge Wasser besprüht wird. Nach einer Verweilzeit wird das Phosphat in einem zweiten Mischer mit Natriumsilicat und ggf. Natriumcarbonat vermischt und unter erneutem Wasserzusatz granuliert und anschließend in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre 5 bis 15 min bewegt, bevor das Produkt abgekühlt wird.

[0005] In der Patentschrift DE 32 49 902 wird ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, bei dem Pentanatriumtriphosphat mit einer mindestens stöchiometrischen Menge Wasser versetzt wird und anschließend in einem geschlossenen Behälter belassen wird, bis der Hydratationsgrad zumindest 70 % erreicht hat. Abschließend werden die Teilchen auf einen bei 50°C abspaltbaren Wassergehalt von unter 5 Gew.-% getrocknet.

[0006] Die Sprühtrocknung eines Slurries aus einem wasserlöslichen anorganischen Phosphat mit einem polymeren Polycarboxylat ist in der Patentanmeldung DE 38 18 660 beschrieben. Die resultierenden Hohlkugeln dienen als Träger für Niotensid, welches auf die Kugeln in Mengen von 2 bis 40 Gew.-% aufgesprüht wird. Pentanatriumtriphosphat ist dabei eines der geeigneten Phosphate.

[0007] Dokument GB-A-1466868 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen granulierten Materialien und nach dem Verfahren hergestellte Granulate, die in eine Reinigungsmittelformulierung eingebaut werden. Das zur Granulierung verwendete Pulver enthält Alkalimetalltripolyphosphate und ein Bindemittel, z.B. Wasser. Dieses Bindemittel, das zur Herbeiführung der Granulierung erforderlich ist, wird zugesetzt, nachdem das gepulverte Tripolyphosphat zu einem kreisringförmigen Bett ausgebildet worden ist; das granuliert Produkt wird dann in Bewegung gehalten und z. B. in einem Fließbett getrocknet.

[0008] Die deutsche Patentanmeldung DE-A-29 25 137 offenbart homogene, staubfreie und rieselfähige Wasch- und Reinigungsmittelgranulate auf der Basis von Pentanatriumtripolyphosphat, die praktisch frei von Hydrolyseprodukten des Polyphosphats sind, sowie ein Verfahren zu deren kontinuierlichen Herstellung. Diese Granulate enthalten, neben anderen Komponenten, 50 bis 80 Gew.-% Pentanatriumtripolyphosphat und 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere 9 bis 19 Gew.-% Wasser. Das Verhältnis von Ortho- und Natriumpyrophosphat zum Gesamtphosphat beträgt 0,005 bis 0,08 Gew.-%.

[0009] Aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 35 743 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkomponenten-Granulats zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, bei dem in einem kontinuierlichen Agglomeriermischer eine pulverförmige Reinigungsmittelkomponente unter Zumischung eines Bindemittels zu Granulatteilchen granuliert wird. Anschließend erfolgt die Trocknung in einer Trockenvorrichtung, beispielsweise in einem Fließbett-trockner. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes phosphathaltiges Mehrkomponenten-Granulat enthält 15 bis 50 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und 3 bis 15 Gew.-% Wasser, insbesondere 4 bis 8 Gew.-% Wasser.

[0010] Eine granulare Zusammensetzung, die ein hydratbildendes Phosphat, vorzugsweise Pentanatriumtriphosphat, 0,1 - 23 Gew.-% Wasser sowie 2 bis 125 ppm Tensid enthält wird in dem europäischen Patent EP-B-259 291 beschrieben. Hergestellt wird dieses Granulat beispielsweise in einem Mischer, in dem eine wäßrige Lösung des Tensids auf das Phosphat gegeben wird. Erfindungswesentlich ist der Tensidgehalt, der dazu führt, daß sich der Anteil von freiem Wasser zu Hydratwasser im Produkt zugunsten des Hydratwassers verschiebt. Der Erhaltungsgrad des Pentanatriumtriphosphats liegt mit diesem Verfahren zwischen 84 und 94 % des Phosphatgehaltes. Ein solch niedriger Phosphaterhaltungsgrad und damit verbundener hoher Pyrophosphatgehalt führt bei der Verwendung solcher Granulate beim Waschen von Geschirr zu unerwünscht starker Glaskorrosion.

[0011] Jetzt wurde gefunden, daß Phosphat-Compounds, die wenig Pyrophosphat enthalten, d.h. einen hohen Phosphaterhaltungsgrad aufweisen, und als Agglomerate vorliegen, sich hervorragend zur Einarbeitung in Formkörper von Wasch- und Reinigungsmitteln eignen und dabei sogar das Auflösverhalten dieser Formkörper verbessern.

[0012] Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Phosphat-Compounds zum Einsatz in Wasch-

oder Reinigungsmitteln, die mindestens 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat, weniger als 5 Gew.-% Natriumpyrophosphat sowie maximal 18 Gew.-% Wasser enthalten und als Agglomerate aus Primärteilchen vorliegen.

[0013] Aufgrund seines hohen Calciumbindevermögens ist das Pentanatriumtriphosphat (STP), welches in kristalliner Form wasserfrei oder als Hexahydrat vorliegt, von besonderem Interesse als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln, und soll dementsprechend als Hauptbestandteil in den erfindungsgemäßen Compounds enthalten sein. Der Gehalt an STP beträgt zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise über 70 Gew.-% und besonders bevorzugt sogar mehr als 80 Gew.-% der gesamten Compounds.

[0014] Aufgrund des erwünschten hohen Gehalts an STP soll der Gehalt der Compounds an anderen Phosphaten, insbesondere Ortho-, Meta- und Pyrophosphaten niedrig sein. Bevorzugt sind weniger als 5 Gew.-% insbesondere sogar weniger als 3 Gew.-% dieser Phosphate in dem Compound enthalten. Ausgedrückt wird der Anteil dieser Phosphate über den Erhaltungsgrad des Pentanatriumtriphosphats in dem Compound (STP-Erhaltungsgrad). Er beträgt vorzugsweise mindestens 95 %, besonders bevorzugt sogar mindestens 97 %. Insbesondere ein hoher Pyrophosphatanteil führt beim Einsatz solcher Compounds in Geschirrspülmitteln zu einer unerwünschten Verstärkung der Glaskorrosion. Derartige Nachteile vermeiden die erfindungsgemäßen Compounds, in denen weniger als 5 Gew.-% Natriumpyrophosphat enthalten ist, wobei es bevorzugt ist, wenn der Natriumpyrophosphatgehalt sogar unter 3 Gew.-% oder noch niedriger liegt.

[0015] Neben Phosphat enthält das Compound einen Anteil an Wasser, der maximal 18 Gew.-% betragen kann. Bevorzugte Compounds enthalten Wasser jedoch zu maximal 15 Gew.-%, wobei ein Wassergehalt von maximal 13 Gew.-% ebenfalls bevorzugt sein kann. Sollen besonders phosphatreiche Compounds hergestellt werden, so kann sogar ein Wassergehalt von maximal 11 Gew.-% bevorzugt sein. Das Wasser liegt in den Compounds zum größten Teil als Hydratwasser vor. Dabei beträgt der Gehalt an Pentanatriumtriphosphat-hexahydrat bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-% des Gehalts an Pentanatriumtriphosphat insgesamt. Der Gehalt der Compounds an freiem Wasser, d.h. nicht als Hydratwasser gebundenem Wasser, soll möglichst niedrig sein. Er beträgt vorzugsweise maximal 5 Gew.-%, wobei Gehalte an freiem Wasser von maximal 3 Gew.-% besonders bevorzugt sein können. In einer besonderen, bevorzugten Ausführungsform soll der Gehalt an freiem Wasser sogar unter 1,5 Gew.-% betragen. Das freie Wasser wird bereits unterhalb von 100°C abgegeben und kann daher bei dieser Temperatur bestimmt werden.

[0016] Neben diesen Bestandteilen können die Compounds weitere Inhaltsstoffe von Waschund/oder Reinigungsmitteln enthalten. Dies können vorzugsweise Substanzen sein, die Cobuildereigenschaften aufweisen. Hier sind in erster Linie Polycarboxylate, insbesondere polymere Polycarboxylate, und Phosphonate zu nennen.

[0017] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. 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 fast doppelt so hoch, wie die in dieser Schrift angegebenen Molmassen. 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. 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. Derartige polymere Polycarboxylate sind in den Compounds vorzugsweise enthalten, da sie nicht nur als Cobuilder wirksam sind, sondern auch als Agglomerationshilfsmittel dienen können. Der Gehalt der Compounds an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%.

[0018] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-727448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0019] Als Phosphonate können insbesondere Hydroxyalkan- und Aminoalkanphosphonate enthalten sein. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als

Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet, und ist dementsprechend auch dann bevorzugt in den Compounds enthalten, wenn diese Compounds als Buildercompounds ausgelegt sind, d.h. als vorwiegende oder alleinige Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln geeignet sind. Die Aminoalkanphosphonate besitzen ein deutlich geringeres Calciumbindevermögen als HEDP, werden jedoch aufgrund ihres Schwermetallbindevermögens zur Bleichstabilisierung verwendet. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Compounds zusammen mit Bleiche verwendet werden sollen auch bevorzugt sein, daß Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten enthalten sind. Der Gehalt der Compounds an Phosphonaten insgesamt beträgt vorzugsweise 0,3 bis 20 Gew.-%.

[0020] Auch wenn die Compounds als Buildercompounds ausgelegt sind, ist es bevorzugt, daß diese Compounds keine Silicate, insbesondere keine Natriumsilicate, oder unlösliche Aluminosilicate enthalten. Dementsprechend eignen sich die Compounds vorwiegend zum Einsatz in Mitteln, die als Hauptbuilder Phosphat enthalten. Sollen in den Mitteln weitere anorganische Builder enthalten sein, so werden diese bevorzugt getrennt von den Phosphatcompounds eingebracht. Auch andere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Tenside, können in den Compounds enthalten sein, wobei sie bevorzugt jedoch nur in geringen Mengen oder gar nicht enthalten sind. Insbesondere die häufig als Granulierhilfsmittel verwendeten Niotenside sind in den Compounds vorzugsweise nicht enthalten.

[0021] Wesentlich für die erfindungsgemäßen Eigenschaften der Compounds ist ihre Form. Sie liegen als Agglomerate vor, die aus Primärteilchen gebildet werden. Die mittlere Teilchengröße der Agglomerate, wie sie aus einer Siebanalyse hervorgeht, liegt dabei vorzugsweise in dem Bereich von 0,2 bis 1,0 mm, insbesondere in dem Bereich von 0,3 bis 0,8 mm. Der mittlere Durchmesser der Primärteilchen ist in bevorzugten Ausführungsformen dabei etwa um einen Faktor 5, vorzugsweise sogar um einen Faktor 10, geringer als die mittlere Teilchengröße der Agglomerate. Aufgrund dieser besonderen Struktur sind die Compounds selbst leicht und schnell löslich. Die Compounds weisen üblicherweise ein Schüttgewicht in dem Bereich 600 bis 1000 g/l auf, wobei das Schüttgewicht der Compounds vorzugsweise zwischen 700 und 900 g/l liegt. Diese besondere Form der Compounds stellt auch besondere Anforderungen an ein Herstellverfahren für derartige Compounds.

[0022] Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung solcher Phosphat-Compounds, das dadurch gekennzeichnet ist, daß wasserfreies, pulverförmiges Pentanatriumtriphosphat in einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit 12 bis 28 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Pentanatriumtriphosphat, und gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln agglomeriert wird und das Agglomerat unmittelbar anschließend in einer Fließbett Trocknung bei einer Produkttemperatur unter 50°C auf einen Gehalt an freiem Wasser von unter 5 Gew.-% getrocknet wird.

[0023] Unter pulverförmigem, wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat (STP) werden dabei handelsübliche Pentanatriumtriphosphat-Qualitäten verstanden, die maximal 1 Gew.-% Feuchtigkeit enthalten können. Von der wasserfreien Form des STP existieren zwei Modifikationen, die als Phase I bezeichnete, bei Raumtemperatur metastabile Hochtemperaturmodifikation sowie die bei Raumtemperatur stabile Phase II. Diese beiden Phasen unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Hydratationsgeschwindigkeit. Phase I nimmt Wasser wesentlich schneller auf als Phase II. Aufgrund der während des Hydratationsprozesses frei werdenden Wärme erhitzt sich Pentanatriumtriphosphat während dieses Prozesses unter Umständen so stark, daß es zur Zersetzung des Triphosphats kommt. Da diese Zersetzung unerwünscht ist, ist bei den meisten Hydratationsverfahren für STP ein bestimmtes Verhältnis von Phase I zu Phase II erforderlich, um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden. In der Regel muß überwiegend Phase II vorliegen, damit eine Zersetzung des STP während der Hydratation verhindert werden kann. Das vorliegende Verfahren ist weitgehend unabhängig vom Anteil der beiden Phasen, es kann mit jedem beliebigen Verhältnis von Phase I zu Phase II durchgeführt werden. Sollen besonders hohe Triphosphaterhaltungsgrade erreicht werden, so ist es jedoch durchaus auch bei diesem Verfahren vorteilhaft, wenn mehr als 50 Gew.-% des Phosphats als Phase II vorliegen.

[0024] Das Phosphatpulver wird in einen Hochgeschwindigkeitsmischer gegeben, der vorzugsweise als Freifallmischer gestaltet ist. Der Ausdruck "Hochgeschwindigkeit" meint dabei, daß derartige Mischer mit einer Geschwindigkeit von mehreren Umdrehungen pro Sekunde, vorzugsweise über 1500 Umin⁻¹, mischen. Die Verweildauer des Phosphats beträgt dabei in dem Mischer nur kurze Zeit, vorzugsweise weniger als 20 Sekunden; wenn als Mischer ein Freifallmischer eingesetzt wird, vorzugsweise sogar weniger als 2 Sekunden, insbesondere weniger als 1,5 Sekunden. Während dieser Zeit wird das Phosphatpulver mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung besprüht, wobei 12 bis 28 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%, des Phosphatgewichts als Wasser aufgebracht wird. In einer speziellen Variante des Verfahrens werden weniger als 18 Gew.-% Wasser aufgebracht.

[0025] Werden dem Phosphat noch weitere, bereits oben beschriebene Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln zugemischt, so werden diese in einer Ausführungsform der Erfindung in trockener Form mit dem wasserfreien Phosphatpulver vermischt und anschließend in den Hochgeschwindigkeitsmischer eingebracht. In einer an-

deren, bevorzugten Ausführungsform wird eine wäßrige Lösung mindestens eines der Inhaltsstoffe zum Aufsprühen im Hochgeschwindigkeitsmischer eingesetzt. Dabei können andere Inhaltsstoffe bereits trocken mit dem Phosphat vermischt worden sein.

[0026] Aus dem Mischer wird das feuchte Compound ohne Zeitverlust in eine Trockeneinrichtung, die als Fließbett-trocknung gestaltet ist, überführt. Im einfachsten Fall, wenn ein Freifallmischer verwendet wird, fällt das Compound direkt aus dem Mischer auf das Fließbett. Die Trocknung in dem Fließbett erfolgt unter milden Bedingungen, wobei die Produkttemperatur während des gesamten Prozesses unter 60°C vorzugsweise sogar unter 45°C liegt. Dies wird durch geeignete Wahl der Zulufttemperatur erreicht. Dabei ist die optimale Zulufttemperatur abhängig von der Dimension des Fließbettes und der zugeführten Luftmenge ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß im allgemeinen mit einer Zulufttemperatur von maximal 130°C eine Überhitzung des Produktes vermieden werden kann. Vorzugsweise liegt die Zulufttemperatur jedoch maximal bei 100°C. In einer Ausführungsform wird dabei die frei werdende Hydratationswärme des Triphosphats zur Trocknung genutzt und die Zuluft nicht vorgeheizt. Aber auch wenn vorgeheizte Zuluft zugeführt wird, so hat das Verfahren dennoch immer den Vorteil, die Hydratationswärme gleichzeitig zur Trocknung zu nutzen und dementsprechend mit im Vergleich zu anderen Verfahren wenig zusätzlich zugeführter Energie auszukommen. Durch diese milden Bedingungen, insbesondere die niedrige Produkttemperatur, wird eine Zersetzung des Triphosphats weitgehend unterbunden. Nach der Trocknung liegen vorzugsweise noch mindestens 95 Gew.-% des Phosphats als Triphosphat vor. Dabei erfolgt die Trocknung so lange, bis der Gehalt an freiem Wasser bei maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise bei maximal 3 Gew.-%, liegt. In der Regel liegt die dazu erforderliche Verweildauer des Agglomerats in dem Fließbetttrockner zwischen 30 und 60 Minuten.

[0027] An die Fließbetttrocknung kann sich eine Rückführung anschließen. Feinanteile können gegebenenfalls zusammen mit den Filterstäuben aus dem Fließbetttrockner wiederum der Agglomerationsstufe zugeführt werden, während Grobkorn vor der Rückführung bevorzugt in einer Hammermühle zermahlen wird und der Fließbetttrocknung nach mindestens einem Drittel der Wegstrecke, vorzugsweise nach über zwei Dritteln der Strecke, wieder zugeführt wird.

[0028] Das vorstehend beschriebene Phosphat-Compound eignet sich hervorragend zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wie 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.

[0029] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Phosphat-Compounds, die nach Abmischung mit feinteiligen Aufbereitungskomponenten in an sich bekannter Weise zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, zur Stabilitäts- und Löslichkeitsverbesserung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds, die nach Abmischung mit weiteren Komponenten zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verpreßt werden, können die physikalischen Eigenschaften der Formkörper, insbesondere die mechanische Stabilität und das Löslichkeitsverhalten, deutlich verbessert werden. Hierdurch lassen sich mit niedrigen Preßdrücken Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellen, die eine ausreichende mechanische Stabilität bei Verpackung, Transport und Handhabung aufweisen, Gegenüber dem Einsatz herkömmlicher Phosphate können auf diese Weise gleich stabile Tabletten bei niedrigeren Preßdrücken hergestellt werden, so daß der Verschleiß an den Tablettiermaschinen deutlich verringert und deren Lebenszeit verlängert wird.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem teilchenförmigen Wasch-, und Reinigungsmittel, die ein erfindungsgemäßes Phosphat-Compound enthalten.

[0031] Es ist hierbei selbstverständlich möglich, die erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds in Mischung mit herkömmlichen und handelsüblichen Phosphaten einzusetzen. Vorzugsweise stammt aber der Großteil des in den Formkörpern enthaltenen Phosphats aus den erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt die Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Phosphatmenge in Form von erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds enthalten, sind daher bevorzugt.

[0032] Die Phosphat-Compounds können je nach Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in variierenden Mengen in den Formkörpern enthalten sein. Hierbei sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% des Phosphat-Compounds enthalten.

[0033] Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletzensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletzensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

[0034] 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 Desintegra-

tionshilfsmittel 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, Alginat oder Casein-Derivate.

[0035] In einer bevorzugten Variante der Erfindung enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper keinerlei Desintegrationshilfsmittel. Sie weisen alleine durch die Einarbeitung des erfindungsgemäßen Phosphatcompounds eine ausreichend hohe Auflösungsgeschwindigkeit auf.

[0036] In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Variante enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper 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.

[0037] Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. 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 Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0038] Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen 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 und DE 197 10 254 sowie der internationalen Patentanmeldung WO98/40463 beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μ m. 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.

[0039] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μ m kompaktierbar sind.

[0040] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, coganulierter oder kompakterter 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.

[0041] Neben den genannten Bestandteilen Phosphat-Compound und Desintegrationshilfsmittel können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergraunungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Silberschutzmittel enthalten. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

[0042] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder

Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperoxycapronsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocycybacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0043] Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

[0044] Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TA-GU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0045] 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.

[0046] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

[0047] 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 Kom-

ponenten 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 Ethylenter-
 5 ephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0048] Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkali-
 metallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-
 10 2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolami-
 nogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin kön-
 nen 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.

[0049] Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zugesetzt,
 um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein
 visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duft-
 stoffe 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.
 20 Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat,
 Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropio-
 nat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen
 Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial
 und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol,
 25 Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören haupt-
 sächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe ver-
 wendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-
 gemische 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, Zimt-
 30 blätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblü-
 tenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0050] Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Farbstof-
 fen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

[0051] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vor-
 teilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch
 35 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.

[0052] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farb-
 stoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, be-
 40 sitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht
 sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0053] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittelformkörper können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Kor-
 rosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine
 45 besondere Bedeutung haben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole,
 der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder
 -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man
 findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberflä-
 che deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organi-
 50 sche redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydro-
 chinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige
 anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt
 sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/
 oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Car-
 55 bonyl)-Komplexe; der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindun-
 gen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0054] Besondere Inhaltsstoffe, die in erfindungsgemäßen Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen oder
 die Reinigung harter Oberflächen genutzt werden können, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Ober-

flächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil-Release-Verbindungen").

Zu den verwendbaren Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie beispielsweise Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, kationische Cellulosederivate, kationische Homo- und/oder Copolymere (Monomereinheiten: quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen).

[0055] Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranalogen Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen. Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobisierte Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

[0056] In den erfindungsgemäßen Formkörpern können alle vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe eingesetzt werden; zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds können auch andere Gerüststoffe in den Formkörpern enthalten sein. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können zusätzlich zu den Phosphat-Compounds wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind für Reinigungsmitteltabletten wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren, unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind neben den bereits oben erwähnten Buildern die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate und Silicate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Bevorzugt werden neben den erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds Trinatriumcitrat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silicatische Builder aus der Klasse der Disilicate und/oder Metasilicate bzw. der Schichtsilicate eingesetzt.

[0057] Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilicate, Alkalimetasilicate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0058] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Herstellung eines erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds nach einem erfindungsgemäßen Verfahren,
- b) Abmischen des in Schritt a) hergestellten Compounds mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem zu verpressenden Vorgemisch,
- c) Verpressen zu Formkörpern.

[0059] Im ersten Verfahrensschritt wird dabei - wie vorstehend ausführlich beschrieben - ein Phosphat-Compound hergestellt. Bei der Auswahl der für diesen Verfahrensschritt geeigneten Maschinen und Verfahrensparameter kann der Fachmann auf literaturbekannte Maschinen und Apparate sowie verfahrenstechnische Operationen zurückgreifen, wie sie beispielsweise in *W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration"*, Verlag Wiley, 1991, und der dort zitierten Literatur beschrieben sind.

[0060] Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper die erfindungsgemäßen Phosphat-Compounds je nach Verwendungszweck in variierenden Mengen. Völlig analog sind auch erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

[0061] Je nach Anwendungszweck wird das erfindungsgemäße Phosphat-Compound in Schritt b) mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln abgemischt und zum Formkörper verpreßt. Hierbei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound in Schritt b) mit mindestens einem Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid vermischt wird. Die betreffenden Bleichmittel wurden weiter oben beschrieben.

[0062] In Reinigungsmittelformkörpern für die maschinelle Reinigung von Geschirr können auch andere Bleichmittel eingesetzt werden. In solchen Fällen sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound mit mindestens einem Bleichmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Trichlorcyanursäuren, der Dichlor- oder Monochlorcyanurate, der Hypochlorite, und anderer üblicher chlorhaltiger Bleichmittel vermischt wird.

[0063] Vorzugsweise wird die Bleichleistung von bleichmittelhaltigen Formkörpern wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, in denen das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound mit mindestens einem Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhendi-
 5 diamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats vermischt wird.

[0064] In bevorzugten Verfahrensvarianten wird das in Schritt a) hergestellte Schauminhibitorgranulat in Schritt b) mit mindestens einem tensidhaltigem Granulat zu einem zu verpressenden Vorgemisch mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l, vereinigt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren umfassen daher das Verpressen eines teilchenförmigen Vorge-
 15 mischs aus mindestens einem Phosphat-Compound, mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindestens einer zugemischten pulverförmigen Komponente. Die Herstellung der tensidhaltigen Granulate kann dabei durch übliche technische Granulationsverfahren wie Kompaktierung, Extrusion, Mischergranulation, Pelletierung oder Wirbelschichtgranulation erfolgen.

[0065] Das tensidhaltige Granulat genügt in bevorzugten Verfahrensvarianten bestimmten Teilchengrößenkriterien. So sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen 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 1400 µm, aufweist.

[0066] Neben den Aktivsubstanzen (anionische und/oder nichtionische und/oder kationische und/oder amphotere Tenside) enthalten die Tensidgranulate vorzugsweise noch Trägerstoffe, die besonders bevorzugt aus der Gruppe der Gerüststoffe stammen. Besonders vorteilhafte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das tensidhaltige Granulat
 25 anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und Gesamt-Tensidgehalte von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 25 Gew.-%, aufweist.

[0067] Je nach Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Formkörper wird man den Anteil an Tensidgranulaten und den Tensidgehalt der Granulate höher oder niedriger wählen. Enthält das erfindungsgemäße Phosphat-Compound bereits Tenside, so sind diese bei der Kalkulation des Gesamt-Tensidgehalts zu berücksichtigen. Üblicherweise liegt der Tensidgehalt von Waschmitteltabletten zwischen 10 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-%, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten. Bleichmitteltabletten und Wasserenthärtertabletten sind üblicherweise frei von Tensiden.

[0068] Diese grenzflächenaktive Substanzen stammen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

[0069] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0070] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung 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
 50 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 C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise

gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0072] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0073] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[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 Seifengemische.

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

[0077] 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte 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.

[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, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0079] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

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

[0080] Die Tensidgranulate können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

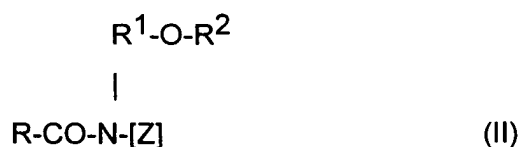
[0081] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0082] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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

[0083] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



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

[0084] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0085] Unabhängig davon, ob anionische oder nichtionische Tenside oder Mischungen aus diesen Tensidklassen sowie gegebenenfalls amphotere oder kationische Tenside im Tensidgranulat eingesetzt werden, sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Tensidgehalt des tensidhaltigen Granulats 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tensidgranulat, beträgt. Formkörpern

[0086] Oben wurde bereits erwähnt, daß neben den Phosphat-Compounds in den Formkörpern weitere Buildersubstanzen enthalten sein können. Dementsprechend kann es im Rahmen der Erfindung auch bevorzugt sein, wenn in Schritt b) weitere Buildersubstanzen; die vorzugsweise mindestens ein Aluminosilicat und/oder ein Schichtsilicat enthalten, mit dem Phosphat-Compound vermischt werden.

[0087] Dabei handelt es sich bei dem Aluminosilicat vorzugsweise um feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolithe, insbesondere Zeolith A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith Y sowie Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Eine derartige Mischung aus Zeolith A und Zeolith X befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung Vegobond AX® (Fa. Condea Augusta S.p.A.) im Handel. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5

Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0088] Unter Schichtsilicaten werden vorzugsweise kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, verstanden. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0089] Wie bereits weiter oben erwähnt, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so daß bevorzugte Verfahrensvarianten analog auszuführen sind. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cocranulierter 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 Gewicht des Vorgemischs, enthält, wobei es zusätzlich bevorzugt ist, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaum-inhibitoren, Silikonöle, Antiredpositions-mittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Silberschutzmittel enthält.

[0090] Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silicate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

[0091] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

[0092] 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 wegbefördert. 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.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfachoder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt.

[0093] Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzenterplattenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe 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

5 Stempel an einer Exzenter Scheibe 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.

[0094] Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizen-tisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizen-tisch ist ein

10 Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizen-tisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Ver-

15 dichten, 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 Vormisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vormisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

20 Rundlauftablettenpressen 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 Ober-

25 seite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

[0095] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den

30 Firmen Apparatebau, Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

[0096] Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als

35 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.

[0097] 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

40 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.

[0098] 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.

[0099] 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

55 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 längs- und querschnitts miteinander ver-

bunden sind, verwirklicht werden.

[0100] 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.

[0101] 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 hülsenförmigen 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.

[0102] Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

[0103] 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

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

[0104] Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Beispiele

Phosphat-Compounds

[0105] Zur Herstellung der Phosphat-Compounds wurde Pentanatriumtriphosphat-Pulver mit einem Reinsubstanzgehalt von 98,3 % und 0,3 Gew.-% Wasser in einem Freifallmischer (Flexomix® ; Firma Schugi), der mit einer Geschwindigkeit von 2600 U/min lief, mit einer 10 %-igen Lösung eines Polyacrylat-Maleat-Copolymeren (Sokalan CP5® ; Firma BASF) besprüht. Das Agglomerat fiel aus dem Mischer in ein Fließbett und wurde bei einer Produkttemperatur von 40°C innerhalb von 45 Minuten auf einen Gesamtwassergehalt von 13 Gew.-% getrocknet. Die erhaltenen Granulate wiesen eine himbeerförmige Struktur auf, wobei der mittlere Teilchendurchmesser der Agglomeratteilchen um 550 µm lag, die das Agglomerat bildenden Primärteilchen jedoch nahezu um Faktor 10 kleiner waren als der durchschnittliche Teilchendurchmesser der Agglomerate. Die Daten der erhaltenen Granulate sind in Tabelle 1 angegeben.

[0106] Dabei wurde der Phosphatgehalt in Tabelle 1 aus dem gesamten Phosphorgehalt bestimmt (bei C4 wurde hier der im Phosphonat enthaltene Phosphor abgezogen) und der Gesamtwassergehalt bei 160 °C gemessen. Freies Wasser ist die Feuchtigkeit, die bis 100 °C abgespalten wird, der angegebene Kristallwassergehalt ist die Differenz aus den beiden Werten. Mittels thermoanalytischen Methoden (DTA-TG; Heizrate: 10 K/min) wurde für C1 ein Kristallwassergehalt von 8,1 Gew.-% bestimmt.

Tabelle 1:

Zusammensetzung und physikalische Parameter der Phosphat-Compounds (n.b.: nicht bestimmt)				
Compound	C1	C2	C3	C4
Phosphatgehalt [Gew.-%]	84,5	86,5	84,5	85,2
STP-Anteil [Gew.-%]	97,5	98,0	97,3	97,6
Copolymer [Gew.-%]	2,5	1,5	1,5	1,5
HEDP	-	-	-	1,3
Gesamtfeuchte [Gew.-%] wobei:	13	12	14	12
freies Wasser [Gew.-%]	4,5	n.b.	n.b.	n.b.
Kristallwasser [Gew.-%]	8,5	n.b.	n.b.	n.b.
Schüttgewicht [g/l]	760	820	800	790
Teilchengrößenverteilung [Gew.-%]		n.b.	n.b.	
> 1,6 mm	< 1			< 1
> 0,8 mm	13			10
> 0,4 mm	30			32
> 0,2 mm	45			49
< 0,2 mm	11			8
d ₅₀ [mm]	0,55	n.b.	n.b.	0,56

[0107] Alle hergestellten Compounds waren leicht löslich und lösten sich schnell in Wasser auf.

Formkörper

[0108] Mit dem Compound C1 wurden Formkörper hergestellt. Dazu wurde das Phosphat-Compound mit weiteren Aufbereitungskomponenten vermischt und auf einer Exzenter-Tablettenpresse gemäß Tabelle 3 verpreßt. Die Zusammensetzung des zu verpressenden Vorgemischs (und damit die Zusammensetzung der Formkörper) findet sich in Tabelle 2. Neben den angegebenen Inhaltsstoffen enthielten die Formkörper Hilfsstoffe, wie beispielsweise Bindemittel, Desintegrationshilfsmittel, Farb- und Duftstoffe, Füllstoffe und Wasser. Das Vergleichsbeispiel V besaß die gleiche Rezeptur, hier wurden jedoch Phosphat und Copolymer getrennt voneinander eingesetzt, wobei das Phosphat in Form eines handelsüblichen Granulats mit einem Gehalt an freiem Wasser von über 7 Gew.-% eingesetzt wurde. Zur Herstellung von Tabletten vergleichbarer Härte waren bei dem Vergleichsbeispiel erheblich höhere Preßdrucke erforderlich (siehe Tabelle 3).

Tabelle 2:

Vorgemisch [Gew.-%]	
Phosphat	49
Copolymer	3
Phosphonat	1
Natriumperborat-monohydrat	9
Enzyme	4
Tenside	2
Silicat	4
TAED	2

[0109] Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde. Die Messung erfolgte auf einem Härteprüfgerät CT5 (Fa. Holland) mit Stempeldurchmessern von 8 mm.

[0110] Die Bestimmung der Auflösezeit der Tabletten erfolgte in einer Haushaltsspülmaschine. Die Tabletten wurden vor Beginn des Hauptspülgangs in das Körbchen der Maschine gelegt, wobei das Körbchen sich bei allen Versuchen

an der gleichen Stelle in der Maschine befand. Es wurde eine 50°C-Programme verwendet und die Zeit bis zum vollständigen Auflösen der Tablette über die Verfolgung der Leitfähigkeit bestimmt.

[0111] Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3:

Eigenschaften der Geschirrspülmitteltabletten					
	E1	E2	E3	E4	V
Preßdruck [kN]	30	44	46	45	70
Tablettenhärte [kg]					
- nach dem Pressen	10	15	20	17	13
- nach 1 Woche	17	22	30	30	17
- nach 4 Wochen	22	34	36	38	17
- nach 7 Wochen	20	40	41	44	18
Auflösezeit (min)					
- nach dem Pressen	6	8	10	9	10
- nach 1 Woche	6	9	10	10	12
- nach 4 Wochen	8	10	11	12	12
- nach 7 Wochen	8	10	12	11	12
Korrelation Härte/ Auflösungszeit					
nach dem Pressen	17	19	20	19	13
- nach 1 Woche	28	24	30	30	14
- nach 4 Wochen	28	34	33	32	14
- nach 7 Wochen	25	40	34	40	15

[0112] Die in Tabelle 3 angegebene Korrelation zwischen Härte und Auflösungszeit wird erhalten indem der Wert für die Tablettenhärte durch den für die Auflösungszeit zum entsprechenden Zeitpunkt erhaltenen Wert geteilt wird und dieser Faktor mit 10 multipliziert wird. Bei den Tabletten ist gleichzeitig eine möglichst große Härte und eine möglichst schnelle Auflösung erwünscht. Der hier verwendete Faktor liefert eine Möglichkeit, beide Parameter gleichzeitig zu optimieren. Es zeigt sich, daß dieser Faktor bei den erfindungsgemäßen Beispielen zu allen Zeitpunkten deutlich besser ist als bei dem Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

- Verwendung eines Phosphat-Compounds welches mindestens 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat, weniger als 5 Gew.-% Natriumpyrophosphat sowie maximal 18 Gew.-% Wasser enthält und als Agglomerat aus Primärteilchen vorliegt zur Stabilitätsverbesserung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phosphat-Compounds 0,5 bis 20 Gew.-% eines polymeren Polycarboxylats enthalten.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phosphat-Compounds 0,3 bis 20 Gew.-% Phosphonat enthalten.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phosphat-Compounds kein Niotensid und kein Silicat, enthalten.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phosphat-Compounds ein Schüttgewicht in dem Bereich 600 bis 1000 g/l aufweisen und die Agglomerate eine mittlere Teilchengröße aus

dem Bereich von 0,2 bis 1,0 mm , bevorzugt aus dem Bereich 0,3 bis 0,8 mm , aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Compounds, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 verwendet werden, **dadurch gekennzeichnet, daß** wasserfreies, pulverförmiges Pentanatriumtriphosphat in einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit 12 bis 28 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Pentanatriumtriphosphat, und gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln agglomeriert wird und das Agglomerat unmittelbar anschließend in einer Fließbett Trocknung bei einer Produkttemperatur unter 60°C auf einen Gehalt an freiem Wasser von unter 5 Gew.-% getrocknet wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Compounds nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verweildauer des Phosphats in dem Hochgeschwindigkeitsmischer weniger als 20 Sekunden beträgt und die Agglomeration mit 15 bis 20 Gew.-% Wasser durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Compounds nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verweildauer des Agglomerats in dem Fließbett Trockner zwischen 10 und 60 Minuten beträgt und die Zulufttemperatur unter 130°C, vorzugsweise unter 100°C, liegt.
9. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Compounds nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln in trockener Form mit dem Phosphatpulver vermischt werden und das Gemisch anschließend agglomeriert wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Phosphat-Compounds nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Wasser in Form einer wäßrigen Lösung weiterer Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eingesetzt wird und die Verweildauer des Phosphats in dem Hochgeschwindigkeitsmischer weniger als 2 Sekunden beträgt.
11. Verwendung von Phosphat-Compounds gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Verwendung von Phosphat-Compounds hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt die Gesamtmenge der im Formkörper enthaltenen Phosphatmenge in Form der vorgenannten Phosphat-Compounds bereitgestellt wird.
12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** bezogen auf das Gewicht des Formkörpers 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% des Phosphat-Compounds verwendet werden.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogenulierter oder kompakter 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, eingesetzt wird.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Silberschutzmittel eingesetzt werden.
15. Verfahren zur Herstellung von stabilitätsverbesserten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, durch Verwendung von Phosphat-Compounds gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** die Schritte
 - a) Herstellung eines Phosphat-Compounds nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10,
 - b) Abmischen des in Schritt a) hergestellten Compounds mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem zu verpressenden Vorgemisch,
 - c) Verpressen zu Formkörpern.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 70 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound in Schritt b) mit mindestens einem Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid vermischt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound mit mindestens einem Bleichmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Trichlorcyanursäuren, der Dichlor- oder Monochlorcyanurate, der Hypochlorite, und anderer üblicher chlorhaltiger Bleichmittel vermischt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound mit mindestens einem Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats vermischt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in Schritt a) hergestellte Phosphat-Compound mit mindestens einem tensidhaltigem Granulat zu einem zu verpressenden Vorgemisch mit einem Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l, vereinigt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, **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.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** das tensidhaltige Granulat anionische und/oder nichtionische Tenside sowie Gerüststoffe enthält und Gesamt-Tensidgehalte von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 25 Gew.-%, aufweist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** in Schritt b) weitere Buildersubstanzen, die vorzugsweise mindestens ein Aluminosilicat und/oder ein Schichtsilicat enthalten, mit dem Phosphat-Compound vermischt werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch zusätzlich ein Desintegrationhilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationhilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompakter 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 Gewicht des Vorgemischs, enthält.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren und Silberschutzmittel enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 9563

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	GB 1 466 868 A (UNILEVER LTD) 9. März 1977 (1977-03-09) * Ansprüche; Beispiele *	6,9	C11D3/06 C11D17/00 C11D7/16
D,X	DE 29 25 137 A (KAROLY KERI DIPL ING) 8. Januar 1981 (1981-01-08) * Ansprüche *	6	C11D3/37 C11D3/36 C11D17/06
D,X	DE 44 35 743 A (CHEMOLUX SARL) 24. August 1995 (1995-08-24) * Spalte 8, Zeile 5 - Zeile 17; Ansprüche *	6	
A	DE 195 02 774 A (HENKEL KGAA) 1. August 1996 (1996-08-01) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 41; Beispiele; Tabelle 1 *	1,5, 11-14	
A	GB 1 048 831 A (UNILEVER LTD) 23. November 1966 (1966-11-23) * Seite 1, Zeile 40 - Zeile 48; Ansprüche 1-6,11 *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. November 2003	Grittern, A	
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 (P04C03)

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

EP 03 01 9563

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.

25-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1466868 A	09-03-1977	DE 2418942 A1	07-11-1974
		IT 1011757 B	10-02-1977
		NL 7405235 A	22-10-1974
DE 2925137 A	08-01-1981	DE 2925137 A1	08-01-1981
DE 4435743 A	24-08-1995	DE 4435743 A1	24-08-1995
DE 19502774 A	01-08-1996	DE 19502774 A1	01-08-1996
		AT 191745 T	15-04-2000
		DE 59604972 D1	18-05-2000
		WO 9623053 A1	01-08-1996
		EP 0871698 A1	21-10-1998
		ES 2146382 T3	01-08-2000
		FI 973114 A	25-07-1997
		PT 871698 T	31-10-2000
GB 1048831 A	23-11-1966	BE 643256 A	15-05-1964
		CA 717943 A	
		DE 1277496 B	
		FR 1385803 A	15-01-1965
		NL 6400845 A	05-08-1964
		SE 315062 B	22-09-1969

EPO FORM P0461

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