

(19)



(11)

EP 1 871 865 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.10.2011 Patentblatt 2011/40

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 ^(2006.01) **C11D 17/00** ^(2006.01)
C11D 1/72 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06723897.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/002936

(22) Anmeldetag: **31.03.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/111260 (26.10.2006 Gazette 2006/43)

(54) **WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

WASHING OR CLEANING AGENT

LESSIVE OU DETERGENT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorität: **22.04.2005 DE 102005018925**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.2008 Patentblatt 2008/01

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **HOLDERBAUM, Thomas
40723 Hilden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 643 130 EP-A- 0 903 404
WO-A-01/48131 WO-A-01/79414
WO-A-98/54281 DE-A1- 19 957 504
US-A- 3 920 586 US-A- 4 162 228
US-A- 5 605 883**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 871 865 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der Dosiereinheiten für Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0002] Wasch- oder Reinigungsmittel sind heute für den Verbraucher in vielfältigen Angebotsformen erhältlich. Neben Waschpulvern und -granulaten umfasst dieses Angebot beispielsweise auch Reinigungsmittelkonzentrate in Form extrudierter oder tablettierter Zusammensetzungen. Diese festen, konzentrierten bzw. verdichteten Angebotsformen zeichnen sich durch ein verringertes Volumen pro Dosiereinheit aus und senken damit die Kosten für Verpackung und Transport. Insbesondere die Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten erfüllen dabei zusätzlich den Wunsch des Verbrauchers nach einfacher Dosierung. Die entsprechenden Mittel sind im Stand der Technik umfassend beschrieben. Neben den angeführten Vorteilen weisen kompaktierte Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch auch eine Reihe von Nachteilen auf. Insbesondere tablettierte Angebotsformen zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Verdichtung häufig durch einen verzögerten Zerfall und damit eine verzögerte Freisetzung ihrer Inhaltsstoffe aus. Zur Auflösung dieses "Widerstreits" zwischen ausreichender Tablettenhärte und kurzen Zerfallszeiten wurden in der Patentliteratur zahlreiche technische Lösungen offenbart, wobei an dieser Stelle beispielhaft auf die Verwendung so genannter Tablettensprengmittel verwiesen werden soll. Dieses Zerfallsbeschleuniger werden den Tabletten zusätzlich zu den wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen zugesetzt, wobei sie selbst in der Regel keine wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften aufweisen, und erhöhen auf diese Weise die Komplexität und die Kosten dieser Mittel. Ein weiterer Nachteil der Tablettierung von Aktivsubstanzgemischen, insbesondere wasch- oder reinigungsaktiv-substanzhaltigen Gemischen, ist die Inaktivierung der enthaltenen Aktivsubstanzen durch den bei der Tablettierung auftretenden Kompaktierungsdruck. Eine Inaktivierung der Aktivsubstanzen kann auch auf Grund der in Folge der Tablettierung vergrößerten Kontaktflächen der Inhaltsstoffe durch chemische Reaktion erfolgen.

[0003] Trotz eines umfangreichen Standes der Technik auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper existiert noch immer ein großer Spielraum zur Verbesserung der chemischen wie physikalischen Eigenschaften dieser speziellen Konfektionsform, wobei insbesondere die Lager- und Transportstabilität sowie die Wasch- oder Reinigungsleistung im Mittelpunkt steht.

[0004] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung, Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, welche sich gegenüber herkömmlichen Mitteln bei verbesserter Reinigungsleistung weiterhin durch eine verbesserte Lager- und Transportstabilität auszeichnen, wobei jedoch die Nachteile der Verpressung oder Kompaktierung möglichst vermieden werden sollten. Gelöst wurde diese Aufgabe durch Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die ein feinteiliges, tensidreiches Granulat enthalten.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Wasch- oder Reinigungsmitteltablette aus einem verpressten teilchenförmigen Material, dadurch gekennzeichnet, dass das verpresste teilchenförmige Material ein teilchenförmiges Tensidgranulat mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oberhalb 90 Gew.-% umfasst, wobei das Tensidgranulat weiterhin 0,2 bis 4 Gew.-% eines Silikatmaterials enthält und mindestens 70 Gew.-% der Teilchen dieses Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 µm und 1250 µm aufweisen.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Tensidgranulat mit einem Gehalt von 0,2 bis 4 Gew.-% eines Silikatmaterials sowie mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oberhalb 90 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 70 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 µm und 1250 µm aufweisen.

[0007] Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten und/oder Tensidgranulate, die nichtionische Tenside und Silikate enthalten, werden beispielsweise in WO98/54281 und DE19957504 offenbart.

[0008] Die Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise durch Verpressung partikulärer Ausgangssubstanzen. Zur Herstellung der Tabletten 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. Die Tablettierung erfolgt dabei vorzugsweise auf so genannten Rundläuferpressen.

[0009] Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Harteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

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

[0010] Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten durch Verpressung bei Pressdrücken von 0,01 bis 50 kNcm⁻², vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm⁻² und insbesondere von 1 bis 25 kNcm⁻² erhalten.

[0012] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthalten ein hochtensidhaltiges Granulat. Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspülwirkung ebenso wie für die Lagerstabilität der Formkörper und die Farbstabilität eingefärbter Formkörper oder Formkörperphasen haben sich Tensidgranulate mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oberhalb 90 Gew.-% erwiesen.

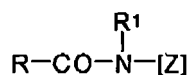
[0013] Einige der im Rahmen der vorliegenden Anmeldung mit besonderem Vorzug eingesetzten nichtionischen Tenside werden in der Folge aufgeführt.

[0014] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 6 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0015] 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.

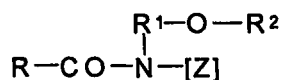
[0016] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0017] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R 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.

[0018] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen 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.

[0019] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxysubstituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestem in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0020] Als besonders bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die Tensidgranulate in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, insbesondere Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen, nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. 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-, Talg- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol 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 einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0021] Mit besonderem Vorzug werden daher ethoxylierte Niotenside, die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurden, eingesetzt. Ein besonders bevorzugtes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" besonders bevorzugt.

[0022] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin Tenside eingesetzt, welche ein oder mehrere Talgfettalkohole mit 20 bis 30 EO in Kombination mit einem Silikonentschäumer enthalten.

[0023] Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

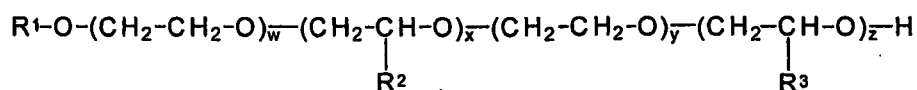
[0024] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden Niotenside eingesetzt, die bei Raumtemperatur hochviskos sind, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa.s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa.s und insbesondere oberhalb 40 Pa.s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0025] Niotenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole, besonders bevorzugt aus der Gruppe der gemischt alkoxylierten Alkohole und insbesondere aus der Gruppe der EO-AO-EO-Niotenside, werden ebenfalls mit besonderem Vorzug eingesetzt.

[0026] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen. Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethyle/Polyoxypropylen ((PO/EO/PO)-Tenside). Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0027] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan, enthält.

[0028] Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionisches Tenside der allgemeinen Formel



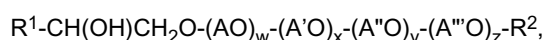
bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₆₋₂₄-Alkyl- oder Alkenylrest steht; jede Gruppe R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, CH(CH₃)₂ und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

[0029] Die bevorzugten Niotenside der vorstehenden Formel lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R¹-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R¹ in der vorstehenden Formel kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R¹ eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talg- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind Niotenside bevorzugt, bei denen R¹ in der vorstehenden Formel für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

[0030] Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R² bzw. R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂CH₂-CH₃ bzw. CH(CH₃)₂ sind geeignet. Bevorzugt werden Niotenside der vorstehenden Formel eingesetzt, bei denen R² bzw. R³ für einen Rest -CH₃, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

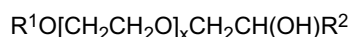
[0031] Zusammenfassend sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₉₋₁₅-Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen. Diese Tenside weisen in wässriger Lösung die erforderliche niedrige Viskosität auf und sind erfindungsgemäß mit besonderem Vorzug einsetzbar.

[0032] Tenside der allgemeinen Formel



In der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₄₀-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; A, A', A'' und A''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, CH₂-CH(CH₃)-CH₂-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃) steht; und w, x, y und z für Werte zwischen 0,5 und 90 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0033] Bevorzugt werden insbesondere solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside, die gemäß der Formel



neben einem Rest R¹, welcher für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, weiterhin einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest R² mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 80 und insbesondere für Werte zwischen 40 und 80 steht.

[0034] Besonders bevorzugt werden insbesondere nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel

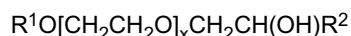


in der R¹ für eine linearen oder verzweigen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 40 bis 80 steht.

[0035] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine Wasch- oder Reinigungs-mitteltablette aus einem verpressten teilchenförmigen Material, dadurch gekennzeichnet, dass das verpresste teilchenförmige Material ein teilchenförmiges Tensidgranulat mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OH)R^2$, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für Werte zwischen 1 und 90, vorzugsweise für Werte zwischen 40 und 80 und insbesondere für Werte

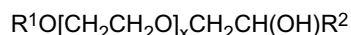
zwischen 40 und 60 steht, wobei der Gehalt des Tensidgranulats an dem nichtionischen Tensid der vorstehenden allgemeinen Formel mehr als 90 Gew.-% beträgt, wobei das Tensidgranulat weiterhin 0,2 bis 4,0 Gew.-% eines Silikat-Materials enthält und mindestens 70 Gew.-% der Teilchen dieses Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 μm und 1250 μm aufweisen.

[0036] Mit besonderem Vorzug werden weiterhin nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 10 bis 30 steht.

[0037] Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, dadurch gekennzeichnet, dass das verpresste teilchenförmige Material mindestens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 10 bis 30 steht, werden erfindungsgemäß bevorzugt.

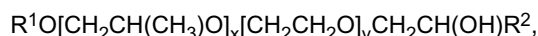
[0038] Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten

a) ein teilchenförmiges Tensidgranulat mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 40 bis 80 steht, wobei der Gehalt des Tensidgranulats an dem nichtionischen Tensid der vorstehenden allgemeinen Formel mehr als 50 Gew.-% beträgt, wobei das Tensidgranulat weiterhin 0,2 bis 4,0 Gew.-% eines Silikat-Materials enthält und mindestens 90 Gew.-% der Teilchen dieses Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 μm und 1250 μm aufweisen; sowie

b) nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 10 bis 30 steht.

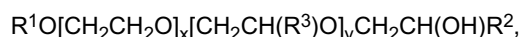
[0039] Das unter b) genannten weitere nichtionische Tensid der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ kann dabei sowohl Bestandteil des unter a) genannten teilchenförmigen Tensidgranulats sein, kann aber auch, und diese Variante wird besonders bevorzugt, in einem weiteren, von dem in a) genannten unterschiedlichen Tensidgranulat enthalten sein.

[0040] Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 sowie y für einen Wert von mindestens 15 steht.

[0041] Besonders bevorzugt werden weiterhin solche endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht, R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, vorzugsweise jedoch für $-\text{CH}_3$ steht, und x und y unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32 stehen, wobei Niotenside mit $\text{R}^3 = -\text{CH}_3$ und Werten für x von 15 bis 32 und y von 0,5 und 1,5 ganz besonders bevorzugt sind.

[0042] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

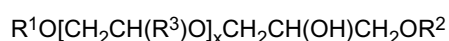


in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwas-

serstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0043] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

[0044] Besonders bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so dass sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 16 annimmt.

[0045] Die angegebenen C-Kettenlängen sowie Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade der vorgenannten Niotenside stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Aufgrund der Herstellverfahren bestehen Handelsprodukte der genannten Formeln zumeist nicht aus einem individuellen Vertreter, sondern aus Gemischen, wodurch sich sowohl für die C-Kettenlängen als auch für die Ethoxylierungsgrade bzw. Alkoxylierungsgrade Mittelwerte und daraus folgend gebrochene Zahlen ergeben können.

[0046] Selbstverständlich können die vorgenannten nichtionischen Tenside nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Tensidgemische aus zwei, drei, vier oder mehr Tensiden eingesetzt werden. Als Tensidgemische werden dabei nicht Mischungen nichtionischer Tenside bezeichnet, die in ihrer Gesamtheit unter eine der oben genannten allgemeinen Formeln fallen, sondern vielmehr solche Mischungen, die zwei, drei, vier oder mehr nichtionische Tenside enthalten, die durch unterschiedliche der vorgenannten allgemeinen Formeln beschrieben werden können.

[0047] Der Gehalt erfindungsgemäß bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten an den in dieser Anmeldung beschriebenen erfindungsgemäßen teilchenförmigen Tensidgranulaten beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 10 Gew.-%.

[0048] Der Gehalt erfindungsgemäß bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten an nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 12 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 6 Gew.-%.

[0049] Neben dem Gehalt an nichtionischen Tensiden ist insbesondere die Teilchengröße der Partikel des hochtensidhaltigen Granulats für dessen vorteilhafte Wirkung, insbesondere die verbesserte Reinigungs- und Klarspülvirkung ebenso wie für die verbesserte Lagerstabilität der Formkörper und die Farbstabilität eingefarbter Formkörper oder Formkörperphasen von großer Bedeutung, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Gegenstand mit Abnahme der Gewichtsanteils der Teilchengrößen oberhalb 1250 μm zunehmen.

[0050] Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 76 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße unterhalb 1250 μm aufweisen, werden aus diesem Grunde besonders bevorzugt.

[0051] Bevorzugt werden ebenfalls entsprechende erfindungsgemäße Tensidgranulate, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 76 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße unterhalb 1260 μm aufweisen.

[0052] Als nachteilig für die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Tensidgranulate haben sich neben den Tensidgranulaten mit Teilchengrößen oberhalb 1250 μm weiterhin kleinteilige Tensidgranulate mit Teilchengrößen unter 100 μm erwiesen.

[0053] Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, bei denen mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 μm und 1250 μm aufweisen, werden daher besonders bevorzugt.

[0054] Erfindungsgemäße Tensidgranulate, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80 Gew.-% der Teilchen und

insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 µm und 1250 µm aufweisen, werden aus den vorgenannten Gründen ebenfalls bevorzugt.

[0055] Die erfindungsgemäßen Tensidgranulate enthalten weiterhin ein Silikatmaterial, wobei insbesondere feinteilige Silikatmaterialien wie amorphe und/oder pyrogene Kieselgele bevorzugt werden. Die Abpuderung mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate 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. Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

[0056] 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.

[0057] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmitteltabletten bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100 µm, vorzugsweise unterhalb 10 µm und insbesondere unterhalb 5 µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten sind dadurch gekennzeichnet, dass das Tensidgranulat 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% eines Silikatmaterials enthält.

[0058] Auch erfindungsgemäße Tensidgranulate sind dadurch gekennzeichnet, dass das Tensidgranulat 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% eines Silikatmaterials enthält.

[0059] Erfindungsgemäße Tensidgranulate zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Tensidgranulaten durch eine leichtere Anfärbbarkeit, höhere Farbintensität und höhere Farbhomogenität aus.

[0060] Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den farbstoffhaltigen Mitteln zu behandelnden Substraten wie beispielsweise Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

[0061] Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Licht sowie keine zu starke Affinität gegenüber Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Farbstoffe zu berücksichtigen, dass Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, dass wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

[0062] Es werden Färbemittel bevorzugt, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosfarbstoffe.

[0063] Erfindungsgemäße Tensidgranulate, die mindestens einen Farbstoff, vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 1 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% enthalten werden daher ebenso bevorzugt wie erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, dadurch gekennzeichnet, dass das verpresste teilchenförmige Material, vorzugsweise das Tensidgranulat, weiterhin mindestens einen Farbstoff enthält.

[0064] Wie eingangs beschrieben zeichnen sich die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten durch eine verbesserte Lager- und Transportstabilität, durch eine verbesserte Reinigungs- und Klarspüleistung und weiterhin durch eine verbesserte Farbwirkung, insbesondere eine verbesserte Farbbrillanz und Farbhomogenität aus.

[0065] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Tensidgranulats zur Herstellung von, vorzugsweise gefärbten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten.

[0066] Beansprucht wird weiterhin die Verwendung von erfindungsgemäßen Tensidgranulaten zur Erhöhung der Stabilität von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten aus einem verpressten teilchenförmigen Material.

[0067] Neben den zuvor beschriebenen Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Tensidgranulate und/oder Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten weitere wasch- oder reinigungsaktive Substanzen enthalten. Mit besonderem Vorzug werden dabei wasch- oder reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe, Tenside, Polymere,

Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Glaskorrosionsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmittel, Duftstoffe und Parfümträger eingesetzt. Diese und weitere bevorzugten Inhaltsstoffe werden in der Folge näher beschrieben.

[0068] Zu den Gerüststoffe zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

[0069] Mit besonderem Vorzug werden kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyit), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_{17}\text{O}_{33} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_9\text{O}_{19} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

[0070] Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-% von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

[0071] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen.

[0072] Alternativ oder in Kombination mit den vorgenannten amorphen Natriumsilikaten röntgenamorphe Silikate eingesetzt, deren Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe zehn bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0073] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, enthalten sind.

[0074] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0075] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0076] Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat). Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden weiterhin die Natriumkaliumtripolyphosphate.

[0077] Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0078] Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimeta-

silikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, werden die Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

[0079] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

[0080] Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0081] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0082] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0083] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0084] 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.

[0085] 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. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt von Wasch- oder Reinigungsmitteln an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0086] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0087] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0088] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/- Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0089] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze.

[0090] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0091] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0092] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

[0093] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0094] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0095] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

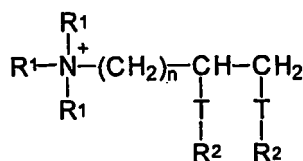
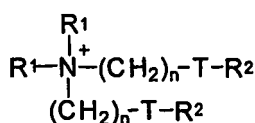
[0096] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt.

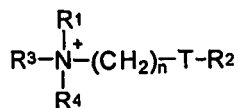
[0097] Die nichtionischen Tenside wurden eingangs bereits ausführlich beschrieben. Zur Vermeidung von Wiederholungen wird an dieser Stelle auf die dortigen Ausführungen verwiesen.

[0098] Sind die Aniontenside Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel, so beträgt ihr Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel vorzugsweise weniger als 4 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine Aniontenside enthalten, werden insbesondere bevorzugt.

[0099] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0100] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:





worin jede Gruppe R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₆-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R² unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₈₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R³ = R¹ oder (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ oder R² oder (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0101] In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.%, bevorzugt weniger als 4 Gew.%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.% und insbesondere weniger als 1 Gew.%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

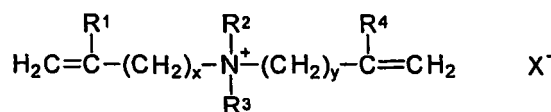
[0102] Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in Wasch- oder Reinigungsmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

[0103] "Kationische Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierter Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

[0104] "Amphotere Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich beispielsweise um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

[0105] Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Polymer a) enthalten, welches Monomereinheiten der Formel R¹R²C=CR³R⁴ aufweist, in der jeder Rest R¹, R², R³, R⁴ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, derivatisierter Hydroxygruppe, C₁₋₃₀ linearen oder verzweigten Alkylgruppen, Aryl, Aryl substituierten C₁₋₃₀ linearen oder verzweigten Alkylgruppen, polyalkoxylierte Alkylgruppen, heteroatomaren organischen Gruppen mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung im Teilbereich des pH-Bereichs von 2 bis 11, oder Salze hiervon, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R¹, R², R³, R⁴ eine heteroatomare organische Gruppe mit mindestens einer positiven Ladung ohne geladenen Stickstoff, mindestens ein quaterniertes N-Atom oder mindestens eine Aminogruppe mit einer positiven Ladung ist.

[0106] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten als Monomereinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel

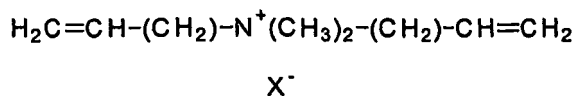


bei der R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; R² und R³ unabhängig voneinander für eine Alkyl-, Hydroxyalkyl-, oder Aminoalkylgruppe stehen, in denen der Alkylrest linear oder verzweigt ist und zwischen 1 und 6 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei es sich vorzugsweise um eine Methylgruppe handelt; x und y unabhängig voneinander für ganze Zahlen zwischen 1 und 3 stehen. X⁻ repräsentiert ein Gegenion, vorzugsweise ein Gegenion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methosulfat, Laurylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, p-Toluolsulfonat (Tosylat), Cumolsulfonat, Xylolsulfonat, Phosphat, Citrat, Formiat, Acetat oder deren Mischungen.

[0107] Bevorzugte Reste R¹ und R⁴ in der vorstehenden Formel sind ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und -(CH₂CH₂-O)_nH.

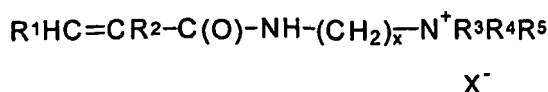
[0108] Ganz besonders bevorzugt werden Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden

allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ und R⁴ für H stehen, R² und R³ für Methyl stehen und x und y jeweils 1 sind. Die entsprechenden Monomereinheit der Formel



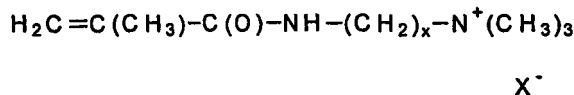
werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als DADMAC (Diallyldimethylammonium-Chlorid) bezeichnet.

[0109] Weitere besonders bevorzugte kationische oder amphotere Polymere enthalten eine Monomereinheit der allgemeinen Formel



in der R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkyl-, oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen linearen oder verzweigten Alkylrest ausgewählt aus -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, und - (CH₂CH₂-O)_nH steht und x für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 steht.

[0110] Ganz besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Polymere, welche eine kationische Monomereinheit der vorstehenden allgemeinen Formel aufweisen, bei der R¹ für H und R², R³, R⁴ und R⁵ für Methyl stehen und x für 3 steht. Die entsprechenden Monomereinheiten der Formel



werden im Falle von X⁻ = Chlorid auch als MAPTAC (Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) bezeichnet.

[0111] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Polymere eingesetzt, die als Monomereinheiten Diallyldimethylammoniumsalze und/oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumsalze enthalten.

[0112] Die zuvor erwähnten amphoteren Polymere weisen nicht nur kationische Gruppen, sondern auch anionische Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Derartige anionischen Monomereinheiten stammen beispielsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Carboxylate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Phosphonate, der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfate oder der linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Sulfonate. Bevorzugte Monomereinheiten sind die Acrylsäure, die (Meth)acrylsäure, die (Dimethyl)acrylsäure, die (Ethyl)acrylsäure, die Cyanoacrylsäure, die Vinyllessigsäure, die Allylessigsäure, die Crotonsäure, die Maleinsäure, die Fumarsäure, die Zimtsäure und ihre Derivate, die Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure oder die Allylphosphonsäuren.

[0113] Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)-acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0114] Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacryloethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

[0115] Bevorzugt werden weiterhin amphotere Polymere, welche neben einem oder mehreren anionischen Monome-

ren als kationische Monomere Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid und Dimethyl(diallyl)-ammoniumchlorid umfassen.

[0116] Besonders bevorzugte amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Methacrylamidoalkyl-trialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl-(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0117] Insbesondere bevorzugt werden amphotere Polymere aus der Gruppe der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere, der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere und der Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Dimethyl(diallyl)ammoniumchlorid/Alkyl(meth)acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze.

[0118] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

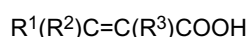
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

[0119] Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch- oder Reinigungsmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

[0120] Als Enthärter wirksame Polymere sind beispielsweise die Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere, welche mit besonderem Vorzug eingesetzt werden.

[0121] Besonders bevorzugt als Sulfonsäuregruppen-haltige Polymere einsetzbar sind Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

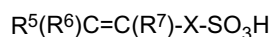
[0122] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Monomer ungesättigte Carbonsäuren der Formel



bevorzugt, in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

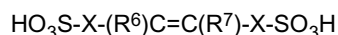
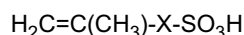
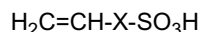
[0123] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die vorstehende Formel beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

[0124] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel,



bevorzugt, in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste oder für -COOH oder -COOR⁴ steht, wobei R⁴ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-.

[0125] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, - CH_3 , - CH_2CH_3 , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus - $(\text{CH}_2)_n$ - mit $n = 0$ bis 4, - $\text{COO}-(\text{CH}_2)_k$ - mit $k = 1$ bis 6, - $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und - $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -.

[0126] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

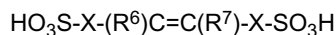
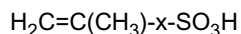
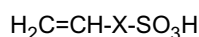
[0127] Als weitere ionogene oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der eingesetzten Polymere an diesen weiteren ionogene oder nichtionogenen Monomeren weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Formel



[0128] Weitere besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehreren ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln:

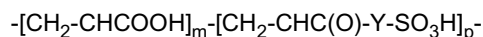


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, - CH_3 , - CH_2CH_3 , - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus - $(\text{CH}_2)_n$ - mit $n = 0$ bis 4, - $\text{COO}-(\text{CH}_2)_k$ - mit $k = 1$ bis 6, - $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - und - $\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -

iii) gegebenenfalls weiteren ionogenen oder nichtionogenen Monomeren.

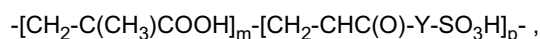
[0129] Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0130] So sind beispielsweise Copolymere bevorzugt, die Struktureinheiten der Formel



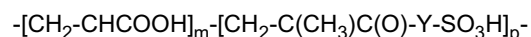
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für - $\text{O}-(\text{CH}_2)_n$ - mit $n = 0$ bis 4, für - $\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)$ -, für - $\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ - oder - $\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ - steht, bevorzugt sind.

[0131] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz ebenfalls bevorzugt ist. Die entsprechenden Copolymere enthalten die Struktureinheiten der Formel

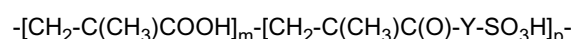


in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0132] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind Copolymere, welche Struktureinheiten der Formel

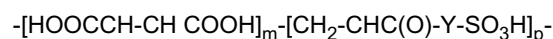


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, ebenso bevorzugt wie Copolymere, die Struktureinheiten der Formel

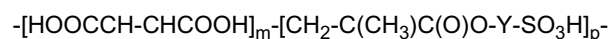


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

[0133] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{Q}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind. Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Copolymere, die Struktureinheiten der Formel



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht.

[0134] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. dass das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Der Einsatz von teil- oder vollneutralisierten sulfonsäuregruppenhaltigen Copolymeren ist erfindungsgemäß bevorzugt.

[0135] Die Monomerenverteilung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0136] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0137] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

[0138] Die Bleichmittel sind eine mit besonderem Vorzug eingesetzte wasch- oder reinigungsaktive Substanz. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind

beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0139] Weiterhin 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 -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

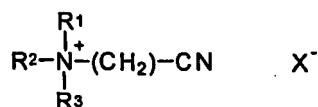
[0140] Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

[0141] Erfindungsgemäß werden Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

[0142] Der Aktivsauerstoffgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere der maschinellen Geschirrspülmittel, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise zwischen 0,4 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,6 und 5 Gew.-%. Besonders bevorzugte Mittel weisen einen Aktivsauerstoffgehalt oberhalb 0,3 Gew.-%, bevorzugt oberhalb 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 0,8 Gew.-% und insbesondere oberhalb 1,0 Gew.-% auf.

[0143] Bleichaktivatoren werden in Wasch- oder Reinigungsmitteln beispielsweise eingesetzt, um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbon-säureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0144] Weitere im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bevorzugt eingesetzte Bleichaktivatoren sind Verbindungen aus der Gruppe der kationischen Nitrile, insbesondere kationische Nitrile der Formel



in der R^1 für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X ein Anion, vorzugsweise aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat. ist.

[0145] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, oder (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, wobei aus der Gruppe dieser Substanzen wiederum das kationische Nitril der Formel (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, in welcher X⁻ für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsul-

fonat ausgewählt ist, besonders bevorzugt wird.

[0146] Als Bleichaktivatoren können weiterhin 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 Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononaoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

[0147] Sofern neben den Nitrilquats weitere Bleichaktivatoren eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononaoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

[0148] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingesetzt 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.

[0149] Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt 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 Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

[0150] Zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Enzyme einsetzbar. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

[0151] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg sowie deren weiterentwickelte Formen, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7.

[0152] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Desweiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

[0153] Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Wasch- oder Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0154] Bevorzugt werden ein oder mehrere Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4,5 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte enzymhaltige Mittel, eingesetzt.

[0155] Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe.

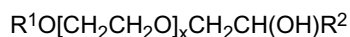
[0156] Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze, vorzugsweise organischer Säuren, besonders bevorzugt organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l, vorzugsweise unterhalb 10 mg/l, insbesondere unterhalb 0,01 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l und insbesondere oberhalb 5 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

[0157] Mit besonderem Vorzug wird als Glaskorrosionsinhibitor mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat eingesetzt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

[0158] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt von Reinigungsmitteln an Zinksalz vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugte zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des glaskorrosionsinhibitorhaltigen Mittels.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette aus einem verpressten teilchenförmigen Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verpresste teilchenförmige Material ein teilchenförmiges Tensidgranulat mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oberhalb 90 Gew.-% umfasst, wobei das Tensidgranulat weiterhin 0,2 bis 4 Gew.-%, eines Silikatmaterials enthält und mindestens 70 Gew.-% der Teilchen dieses Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 μm und 1250 μm aufweisen.
2. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße unterhalb 1250 μm aufweisen.
3. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 80 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 μm und 1250 μm aufweisen.
4. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensidgranulat 1 bis 3 Gew.-% eines Silikatmaterials enthält.
5. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensidgranulat mindestens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel



enthält, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 40 bis 80 steht.

6. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verpresste teilchenförmige Material mindestens ein nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel

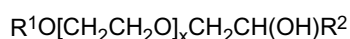


enthält, in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und x für 10 bis 30 steht.

7. Wasch- oder Reinigungsmitteltablette nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verpresste teilchenförmige Material weiterhin mindestens einen Farbstoff enthält.
8. Tensidgranulat, mit einem Gehalt von 0,2 bis 4 Gew.-%, eines Silikatmaterials sowie mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden oberhalb 90 Gew.-%, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 70 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 µm und 1250 µm aufweisen.
9. Tensidgranulat nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße unterhalb 1250 µm aufweisen.
10. Tensidgranulat nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 80 Gew.-% der Teilchen und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Teilchen des Tensidgranulats eine Teilchengröße zwischen 100 µm und 1250 µm aufweisen.
11. Tensidgranulat nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensidgranulat 1 bis 3 Gew.-% eines Silikatmaterials enthält.
12. Verwendung eines Tensidgranulats nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur Herstellung von gefärbten Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten.
13. Verwendung eines Tensidgranulats nach einem der Ansprüche 8 bis 11 zur Erhöhung der Stabilität von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten aus einem verpressten teilchenförmigen Material.

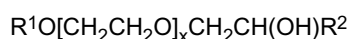
Claims

1. A washing or cleaning agent tablet consisting of a pressed particulate material, **characterized in that** the pressed particulate material comprises a particulate surfactant granulate with a content of non-ionic surfactants above 90% by weight, wherein the surfactant granulate further contains 0.2 to 4% by weight of a silicate material and at least 70% by weight of the particles of this surfactant granulate have a particle size comprised between 100 µm and 1250 µm.
2. The washing or cleaning agent tablet according to claim 1, **characterized in that** at least 75% by weight, preferentially at least 80% by weight, preferably at least 85% by weight, more preferably at least 90% by weight and in particular at least 90% by weight of the particles of the surfactant granulate have a particle size below 1250 µm.
3. The washing or cleaning agent tablet according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** at least 80% by weight and in particular at least 90% by weight of the particles of the surfactant granulate have a particle size comprised between 100 µm and 1250 µm.
4. The washing or cleaning agent tablet according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the surfactant granulate contains 1 to 3% by weight of a silicate material.
5. The washing or cleaning agent tablet according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** the surfactant granulate contains at least one non-ionic surfactant of the general formula



wherein R¹ represents a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical with 4 to 22 carbon atoms, R² represents a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical with 4 to 22 carbon atoms, and x is from 40 to 80.

6. The washing or cleaning agent tablet according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the pressed particulate material contains at least one non-ionic surfactant of the general formula



wherein R¹ represents a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical with 4 to 22 carbon atoms, R² represents a

linear or branched alkyl and/or alkenyl radical with 2 to 22 carbon atoms, and x is from 10 to 30.

7. The washing or cleaning agent tablet according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the pressed particulate material further contains at least one dye.
8. A surfactant granulate with a content from 0.2 to 4% by weight of a silicate material as well as with a content of non-ionic surfactants above 90% by weight, **characterized in that** at least 70% by weight of the particles of the surfactant granulate have a particle size comprised between 100 μm and 1250 μm .
9. The surfactant granulate according to claim 8, **characterized in that** at least 75% by weight, preferentially at least 80% by weight, preferably at least 85% by weight, more preferably at least 90% by weight and in particular, at least 90% by weight of the particles of the surfactant granulate have a particle size below 1250 μm .
10. The surfactant granulate according to any of claims 8 or 9, **characterized in that** at least 80% by weight and in particular at least 90% by weight of the particles of the surfactant granulate have a particle size comprised between 100 μm and 1250 μm .
11. The surfactant granulate according to any of claims 8 to 10, **characterized in that** the surfactant granulate contains 1 to 3% by weight of a silicate material.
12. The use of a surfactant granulate according to any of claims 8 to 11 for preparing colored washing or cleaning agent tablets.
13. The use of a surfactant granulate according to any of claims 8 to 11 for increasing the stability of washing or cleaning agent tablets consisting of a pressed particulate material.

Revendications

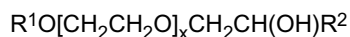
1. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage constituée par une matière particulière comprimée, **caractérisée en ce que** la matière particulière comprimée comprend un produit de granulation tensioactif particulier dont la teneur en agents tensioactifs non ioniques est supérieure à 90 % en poids, le produit de granulation tensioactif contenant en outre de 0,2 à 4 % en poids d'une matière de silicate et au moins 70 % en poids des particules de ce produit de granulation tensioactif présentant une granulométrie entre 100 μm et 1250 μm .
2. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**au moins 75 % en poids, de préférence au moins 80 % en poids, de manière préférée au moins 85 % en poids, de manière particulièrement préférée au moins 90 % en poids et en particulier au moins 90 % en poids des particules du produit de granulation tensioactif présentent une granulométrie inférieure à 1250 μm .
3. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'**au moins 80 % en poids et en particulier au moins 90 % en poids des particules du produit de granulation tensioactif présentent une granulométrie entre 100 μm et 1250 μm .
4. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le produit de granulation tensioactif contient une matière de silicate à raison de 1 à 3 % en poids.
5. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le produit de granulation tensioactif contient au moins un agent tensioactif non ionique répondant à la formule générale



dans laquelle R^1 représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié contenant de 4 à 22 atomes de carbone, R^2 représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 22 atomes de carbone et x s'élève de 40 à 80.

6. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce**

que la matière particulaire comprimée contient au moins un agent tensioactif non ionique répondant à la formule générale



dans laquelle R¹ représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié contenant de 4 à 22 atomes de carbone, R² représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié contenant de 2 à 22 atomes de carbone et x s'élève de 10 à 30.

7. Pastille d'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la matière particulaire comprimée contient en outre au moins un colorant.
8. Produit de granulation tensioactif possédant une teneur en une matière de silicate s'élevant de 0,2 à 4 % en poids ainsi qu'une teneur en agents tensioactifs non ioniques supérieure à 90 % en poids, **caractérisé en ce qu'**au moins 70 % en poids des particules du produit de granulation tensioactif présentent une granulométrie entre 100 µm et 1250 µm.
9. Produit de granulation tensioactif selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'**au moins 75 % en poids, de préférence au moins 80 % en poids, de manière préférée au moins 85 % en poids, de manière particulièrement préférée au moins 90 % en poids et en particulier au moins 90 % en poids des particules du produit de granulation tensioactif présentent une granulométrie inférieure à 1250 µm.
10. Produit de granulation tensioactif selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'**au moins 80 % en poids des particules et en particulier au moins 90 % en poids des particules du produit de granulation tensioactif présentent une granulométrie entre 100 µm et 1250 µm.
11. Produit de granulation tensioactif selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** le produit de granulation tensioactif contient une matière de silicate à raison de 1 à 3 % en poids.
12. Utilisation d'un produit de granulation tensioactif selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, pour la fabrication de pastilles colorées d'agents de lavage ou de nettoyage.
13. Utilisation d'un produit de granulation tensioactif selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, pour augmenter la stabilité de pastilles d'agents de lavage ou de nettoyage constituées d'une matière particulaire comprimée.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9854281 A [0007]
- DE 19957504 [0007]