



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 043 388 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.10.2000 Patentblatt 2000/41

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/22,
C11D 3/37

(21) Anmeldenummer: **99106368.6**

(22) Anmeldetag: **29.03.1999**

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

(71) Anmelder: **DALLI-WERKE
WÄSCHE-UND KÖRPERPFLEGE GmbH &
Co.KG.
D-52224 Stolberg/Rhld. (DE)**

(72) Erfinder:
• **Blonk, Henk
6523 BW Nijmegen (NL)**

• **De Boer, Robbert
8164 PH Oene (NL)**
• **Philippsen-Neu, Elke, Dr.
50765 Köln (DE)**
• **Souren, Jürgen, Dr.
52224 Stolberg (DE)**

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner
Patentanwälte
Braunsberger Feld 29
51429 Bergisch Gladbach (DE)**

(54) **Sprengmittelgranulat enthaltende Geschirrspülmaschinenreinigungstabletten**

(57) Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette,
enthaltend ein verdichtetes, poröses Sprengmittelgra-
nulat aus in Wasser quellbarer Cellulose und/oder Cel-

lulosederivaten und feinteiligen Polymeren/Copolyme-
ren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben und
ggfs ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende
oder verdickende Tenside.

EP 1 043 388 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten, die ein verdichtetes poröses Granulat enthalten, das besonders gut Wasser aufnimmt und in das Innere weiterleitet. Dabei erfolgt eine Volumenzunahme, so daß dieses Granulat als Sprengmittel für gepreßte Formkörper, insbesondere aus Reinigungsmittelzusammensetzungen für Geschirrspülmaschinen geeignet ist.

[0002] Maschinelles Geschirrspülen besteht im Allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt im Prinzip für das maschinelle Spülen sowohl in Haushalten, wie auch im gewerblichen Bereich.

[0003] Die für die maschinelle Reinigung von Geschirr eingesetzten Mittel können flüssig, pulverförmig, pastös oder tablettenförmig sein. Die Anwendung von Tabletten wird wegen der einfachen Handhabbarkeit und Dosierbarkeit immer beliebter. Es sind bereits mehrere Herstellungsverfahren beschrieben, durch die Tabletten mit zeitlich beeinflusbarem Auflösungsverhalten erhalten werden. Solche Tabletten werden häufig nicht mehr in die Dosierkästchen in der Türe der Maschinen eingefüllt, sondern direkt in den Maschinenraum gegeben, wodurch ein gewisser Teil der Tabletten bereits im Vorspülgang angelöst wird und dadurch die Wirkung des normalerweise zusatzfreien Leitungswassers in dieser Spülphase chemisch unterstützt.

[0004] Aus DE-A-35 41 145 sind einheitlich zusammengesetzte alkalische Reinigungstabletten für das Geschirrspülen bekannt, die ein breites Löslichkeitsprofil aufweisen. Diese enthalten ein Gemisch aus Natriummetasilikatnonahydrat und wasserfreiem Metasilikat sowie wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat und weiteren Bestandteilen.

[0005] Aus DE-A-41 21 307 sind stabile, bifunktionelle, phosphat- und metasilikatfreie niederalkalische Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bekannt, deren Gerüstsubstanzen teilweise in wasserfreier Form eingesetzt und bei der Herstellung mit Wasser besprüht werden, was das gewünschte Löslichkeitsprofil und eine sehr gute Verpreßbarkeit bewirkt.

[0006] Die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile oder Bestandteilmischungen wird in EP-A-750 662 dadurch variiert, daß diesen hydrophobierende Mittel mit unterschiedlichen Siede- und Schmelzpunkten zugesetzt werden. Hierbei werden die pulverförmigen und/oder kristallinen Bestandteile, die kein freies Wasser und keine hochhydrathaltigen Salze enthalten allein oder zusammen mit anderen gut löslichen pulverförmigen oder gegebenenfalls granulierten anorganischen Bestandteilen durch Aufsprühen einer flüssigen oder verflüssigten hydrophobierenden Verbindung überzogen. Nach Zugabe weiterer Komponenten wird der Ansatz zu Tabletten verpreßt.

[0007] DE-A-19 502 774 beschreibt bruchstabile, leicht lösliche Tabletten, die Durch Zugabe von Natriumpentatriphosphat mit hohem Phase I Gehalt erhalten werden.

[0008] Bei Tabletten, die aus vorgefertigten Compounds gepreßt werden, besteht die Notwendigkeit, den Zerfall in die ursprünglichen Compounds und nachfolgend auch in Einzelbestandteile zu beschleunigen.

[0009] Bei Tabletten, die aus nicht vorgefertigten Compounds gepreßt werden, entsteht beim Verpressen häufig eine sehr hohe Dichte, die bei Kontakt mit Wasser den gewünschten Zerfall der Tablette verzögert. Dies ist häufig unerwünscht, weil sich Bestandteile dann nur mit Verzögerung lösen.

[0010] Sprengmittel für Tabletten oder Granulate sind Hilfsstoffe, die den Zerfall von Tabletten oder des Granulats bei Kontakt mit Flüssigkeiten, insbesondere Wasser positiv beeinflussen. Dabei soll sowohl der Zerfall von Tabletten in grobe Teile als auch nachfolgend ein Zerfall in kleinere Partikel bewirkt und beschleunigt werden.

[0011] Als Sprengmittel für Tabletten sind eine Vielzahl anorganischer und organischer Substanzen bekannt, zum Beispiel anorganische Stoffe wie Bentonite, auch Persalze, Acetate, Alkalicarbonat/Hydrogencarbonate und Zitronensäure. Zu den bekannten organischen Verbindungen gehören Stärke, modifizierte Stärke und Stärkeabbauprodukte, Cellulose, Celluloseether, wie Methylcellulose Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon und quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Alginate, Gelatine und Pectine.

[0012] In WO 96/06156 wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten beschrieben. Als Sprengmittel werden Citronensäure bzw. Citrate, Bicarbonate und Carbonate, Bisulfat und Percarbonat, mikrokristalline Cellulose, Zucker, Sorbit oder quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite oder Smektiten genannt. Die Sprengmittel werden in Mengen von 1 bis 25 Gew.% als Einzelrohstoff oder als Compound eingesetzt.

[0013] In EP-A-846 756 werden Tabletten Sprengmittel in die Tablette und bevorzugt in die äußere feste Hülle der Tablette eingearbeitet. Bevorzugt werden Kombinationen aus löslichen Säuren und Alkalicarbonaten verwendet. Weitere mögliche Sprengmittel können dem "Handbook of Pharmaceutical Excipients (1986) entnommen werden. Als Beispiele werden genannt: Stärke (modifizierte Stärke Natrium-Stärke-Gluconate), Gummi (Agar, Guar, und andere), Cellulose, Carboxymethylcellulose, Alginate, Siliziumdioxid, Ton, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharide und Ionenaustauscherharze.

[0014] In den genannten Dokumenten wird besonders die Notwendigkeit der Konfektionierung der Formulierungen hervorgehoben.

[0015] In der Summe zeigt der Stand der Technik eine ausgeprägte Optimierung des Sprengmittels für jeweils ausgewählte Formulierungen. Es werden viele Ansätze zur Optimierung der Zerfallseigenschaften von wasch- und reini-

gungsaktiven Tabletten vorgeschlagen, jedoch sind die meisten Verbesserungen sehr Formulierungs-spezifisch und daher kaum universell anwendbar. Außerdem werden zur Optimierung der Formulierungseigenschaften häufig Materialien eingesetzt, die selbst wenig zur Waschleistung der Formulierungen beitragen.

[0016] Aufgabe der Erfindung ist es, gepreßte Formkörper von Wasch- und Reinigungsformulierungen, insbesondere für maschinelle Geschirreiniger bereitzustellen, die ein besonders effektives Sprengmittel enthalten, so daß sie sowohl in der Dosierkammer, wie auch im Besteckkorb des Geschirreinigers schnell und effektiv zerfallen.

[0017] Diese Aufgabe wird gelöst durch phosphathaltige oder phosphatfreie Geschirrspülmaschinen-Reinigungs-tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu üblichen Bestandteilen ein verdichtetes, poröses Granulat aus in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben als Sprengmittel in Mengen von 0.5 bis 10 Gew. Tl. enthalten ist.

[0018] Die in Wasser quellbare Cellulose wird in Form von Cellulosefasern oder mikrokristalliner Cellulose eingesetzt, wobei die übermolekularen Strukturelemente die Form von Fibrillen aufweisen, in deren Längsrichtung sich kristalline und amorphe Bereiche abwechseln können. Als besonders geeignet haben sich Fibrillen nativer Cellulose mit einer maximalen Länge von 300 µm erwiesen. Es können sowohl mikrokristalline als auch amorphe Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

[0019] Die Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann von 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate können im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l liegen.

[0020] Die Teilchengröße der Cellulose kann zwischen 30 µm und 400 µm betragen, im Falle von aufgranulierten Typen liegt die mittlere Teilchengröße zwischen 350 µm und 800 µm. Die Teilchengröße der Cellulosederivate kann zwischen 30 µm und 3000 µm betragen.

[0021] Der Anteil der Cellulose im Sprengmittelgranulat liegt zwischen 60 bis 99 Gew.%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew.%.

[0022] In einer besonderen Ausführungsform des Sprengmittelgranulats werden auch regenerierte Cellulosen, wie Viskose verwendet.

[0023] Aufgrund ihres Wasseraufnahmevermögens sind in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und gemischte Modifizierungen derselben ebenso verwendbar. Geeignete Celluloseether sind z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie modifizierte Carboxymethylcellulose. Außerdem können die Granulate in Wasser quellbare Cellulosederivate und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie carboxymethylmodifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind.

[0024] Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden.

[0025] In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivaten und/oder Stärke und/oder Stärkederivaten bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

[0026] Es können auch reine Cellulose und Cellulosederivate zusammen mit weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten wie z.B. Stärke und/oder Stärkederivaten im erfindungsgemäß zu verwendenden Granulat vorhanden sein.

[0027] In Kombination mit Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten sind feinteilige und/oder wäßrige Lösungen von löslichen Polymeren von (Meth)acrylsäure oder Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren oder Salzen derselben mit hohem Wasseraufnahmevermögen im Granulat enthalten. Als besonders geeignet haben sich lineare Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 und quervernetzte Polymere von (Meth)acrylsäure, Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Salze derselben mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 1.000.000 bis 5.000.000 erwiesen. Bei

den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt.

[0028] Als gut geeignet haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren. Beispiele für geeignete Polymerisate befinden sich in DE 43 00 772, DE 42 21 371 und WO 95/17444.

[0029] Die Salzbildung erfolgt vorzugsweise mit Kationen von Alkali, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen.

[0030] Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung des Granulats bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver eingesetzt werden.

[0031] Die feinteiligen Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben der vorstehend beschriebenen vernetzten Derivate haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 45 µm bis 150 µm. Ganz besonders bevorzugt sind Teilchengrößen von 45 µm bis 90 µm.

[0032] Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 150 µm zeigen zwar eine gute Sprengwirkung, sind nach dem Quellen jedoch zu groß und setzen sich auf dem Geschirr ab.

[0033] Der Anteil der Polymeren/Copolymeren im Sprengmittel liegt zwischen 1 und 40 Gew.%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.%.

[0034] Geeignete Co-Bindemittel, die gleichzeitig einen Tensidcharakter haben, sind auch sogenannte Polymertenside. Hierunter werden Reaktionsprodukte verstanden, die neben den typischen Polymerstrukturen der zuvor genannten Bindemittelpolymere zusätzliche, eine Tensidwirkung entfaltende Strukturelemente aufweisen. Beispiele hierfür sind Pfropfpolymere mit alkoxiliertem Fettalkohol oder carboxylathaltige Polymere mit Methoxyalkylenoxid-Monomereinheiten, ferner Maleinsäure/Vinylether/längerkettige Fettamin-Copolymere sowie Halbamide von Maleinsäurecopolymeren und Copolymere von Acrylsäure mit langkettigen Acrylaten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymertenside Alkylenoxideinheiten. Die Polymertenside können auch allein, also ohne polymere Bindemittelkomponente und ohne Tensidkomponente in die Sprengmittelgranulate eingearbeitet werden. Als Zusatzkomponente werden die Polymertenside mit einem Anteil von bis zu 30 Gew.% im Sprengmittelgranulat enthalten sein, als Alleinkomponente mit 1 bis 40 Gew.%, bevorzugt mit 5 bis 20 Gew.%.

[0035] Die Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten werden mit Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben im Granulat kombiniert, das Gewichtsverhältnis kann von 50:1 bis 2:1 betragen, vorzugsweise von 20:1 bis 5:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 10:1.

[0036] Die Cellulose/Cellulosederivate werden zusammen mit den Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben in Wasser vordispersiert, naß kompaktiert und granuliert und anschließend getrocknet. Durch die Feuchtgranulierung und das anschließende das Verdampfen des Wassers auf einen Restwassergehalt von 2 bis 8 Gew.% bezogen auf Gewicht des Granulats erhält dieses eine spezifische poröse Struktur bei der das Polymere/Copolymer von (Meth)acrylsäure oder deren Salz an der Oberfläche der (des) Cellulose/Cellulosederivats unter Verkrustung der Oberfläche angelagert ist.

[0037] Die poröse Struktur ergibt ein besonders günstiges Aufnahmeverhalten für Flüssigkeiten, im Falle von Wasser unter schneller Volumenzunahme.

[0038] Als spezifische Porosität wird bei der vorliegenden Erfindung die unter bestimmten Prüfbedingungen ermittelte Aufnahme von organischer Flüssigkeit, die ohne Quellen erfolgt verstanden. Die spezifische Porosität des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats beträgt von 600 bis 1000 ml/kg, bevorzugt 700 bis 900 ml/kg, besonders bevorzugt 850 ml/kg Granulat.

[0039] Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats erfolgt zunächst durch Mischen der erfindungsgemäßen Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firma Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt. Diese Vorcompounds bilden eine rieselfähige Ware, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 80 Gew.% hat. Der erforderliche Wassergehalt im Vorge-misch ist abhängig von der verwendeten Verdichtungseinrichtung. Ein Wassergehalt von mindestens 10 Gew.% bevorzugt 20 Gew.% ist erforderlich, um eine gute Verdichtung zu erzielen. und eine hohe Flüssigkeitsaufnahme im späteren Trockengranulat zu garantieren. Bei Wassergehalten zwischen 60 und 80 Gew.% ist darauf zu achten, daß es bei bestimmten Verdichtungsapparaten, wie etwa der Ringmatrizenpresse während des Preßvorgangs dazu kommen kann, daß das Wasser aus der Mischung gedrückt werden kann, wohingegen in Extrudern keine derartigen Phänomene zu beobachten sind. D.h. die Verdichtungstechnik muß letztlich dem Wassergehalt der Vormischung angepaßt werden. Für Ringmatrizenpressen und Pelletierpressen hat sich ein Wassergehalt von 20 bis 60 Gew.%, bevorzugt

von 20 bis 40 Gew.% bewährt.

[0040] Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäß zu verwendenden Granulats ist die abschließende Verdichtung wesentlich. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z.B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktats erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten oder Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

[0041] Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

[0042] Im Trocknungsvorgang wird der Wassergehalt von 2 bis 8 Gew.%, bevorzugt 2,5 bis 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.% eingestellt. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 bis 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 bis 100 °C) geeignet.

[0043] Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Dabei werden die Granulate auf eine Teilchengrößenverteilung von 0,05 bis 3 mm, bevorzugt 0,1 bis 1,5 mm eingestellt. Die Entfernung von Staubanteilen unter 0,1 mm kann z.B. mit üblichen Siebeinrichtungen durchgeführt werden.

[0044] Durch die Naßkompaktierung des erfindungsgemäßen Granulats und das anschließende Trocknen bildet sich eine "Kruste" des Polymers/Copolymers auf den Cellulosefasern bzw. auf der mikrokristallinen Cellulose oder dem Cellulosederivat aus, die an den Berührungsstellen der einzelnen Fasern zu einer stabilen Aneinanderlagerung der einzelnen Fibrillen führt. "Kruste" bedeutet in der vorliegenden Erfindung ein nicht gleichmäßiger Überzug, der unregelmäßig dick oder dünn sein, oder an einzelnen Stellen fehlen kann. Die Anlagerung des Polymers/Copolymers an die Cellulosefibrillen erfolgt beim Aufbringen und durch das Trocknen des naßkompaktierten Granulats.

[0045] Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulats hat sich die Naßkompaktierung und anschließende Trocknung wesentlich erwiesen.

[0046] Völlig überraschend wurde gefunden, daß durch die Naßkompaktierung und das anschließende Trocknen der in Wasser zusammen mit dem Polymer/Copolymer vordispersierten Cellulose/Cellulosederivate und/oder Stärke/Stärkederivate ein Granulat erhalten wird, das sich durch eine spezifische Porosität auszeichnet, die die Sprengwirkung des Granulats besonders effektiv macht. Die Effizienz wird vermutlich durch die Kapillarwirkung der Poren und die darauf begründete schnelle Durchdringung des Granulats mit Wasser erreicht. Formkörper verschiedener Zusammensetzungen von Reinigungs-Formulierungen, die ein solches erfindungsgemäßes Granulat enthalten, werden bei der Anwendung in Dosierkammern oder direkter Zugabe in Geschirrkörbe von häuslichen oder gewerblichen Geschirrspülmaschinen schnell und effektiv aufgesprengt.

[0047] Als weiteren Bestandteil kann das Granulat ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside enthalten. Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside.

[0048] Bei Mitverwendung von flüssigen Tensiden zu Herstellung des Granulats kann auch die Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate mit dem flüssigen Tensid/Tensidgemisch gemischt und dann das Polymer/Copolymer von (Meth)acrylsäure oder deren Salz eingemischt werden. Anschließend erfolgt Granulieren mit Wasser auf üblichen Einrichtungen, wobei sich die Einstellung eines Feuchtigkeitsgehaltes von 3 bis 8 Gew.% als besonders günstig erwiesen hat, und nach bekannten Arbeitsweisen mit anschließendem Verdichten mittels Walzwerken. Die gewünschten Kornfraktionen werden in gleicher Weise, wie beim Naßgranulieren beschrieben, erhalten. Unter- und Überkorn werden in die Granulierstufe bzw. Brechstufe zurückgeführt.

[0049] Die auf diese Weise erhaltene Struktur des Granulats ist der durch Naßgranulieren erhältlichen ähnlich, die spezifische Porosität ist jedoch etwas niedriger als bei der beschriebenen Naßgranulierung. Das Wasseraufnahme- und Quellverhalten ist jedoch sehr gut, denn Wasseraufnahme und Volumenzunahme erfolgen sehr schnell.

[0050] Die nichtionischen Tenside sind ausgewählt aus Alkylpolyglucosiden, Fettsäure-Alkylolamiden, Fettsäure-Polyethylenglykolestern, Fettaminooxethylaten, Fettalkoholethoxylaten mit 3-15 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Saccharoseestern, z.B. Saccharosepalmitat, Pentaerythrit-Partialester, die auch ethoxyliert sein können, sowie Alkylphenol-Polyethylenglykolethern und Phenolpolyethylenglykolethern (wenn diese im jeweiligen Land eingesetzt werden dürfen) Die anionische Tenside sind ausgewählt aus Alkylsulfaten, linearen und verzweigten Alkylbenzolsulfonaten, Alkylglycerolethern, Fettalkoholpolyethylenglycolethersulfaten, Paraffinsulfonaten, Alpha-Olefinsulfonaten, Sulfosuccinaten, Phosphorsäureestern und Fettalkoholethercarboxylaten.

[0051] Die amphoteren Tenside sind ausgewählt aus Cocosfettsäureamidopropylbetain, modifizierten Imidazolinen und Fettsäureamidderivaten mit Betainstruktur.

[0052] Das Mengenverhältnis von Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und/oder Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben : Tensid kann von

100:1 bis 10:1 betragen. Bevorzugt sind Mengenverhältnisse von 100:1 bis 100:5.

[0053] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Sprengmittelgranulate haben Schüttgewichte von 100 g/l bis 500 g/l, vorzugsweise 150 g/l bis 450 g/l, ganz besonders bevorzugt 250 g/l bis 400 g/l und sind in den Formkörpern in Mengen von 3 Gew.% bis 15 Gew.% enthalten, vorzugsweise 5 Gew.% bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt mit 7 Gew.%.

[0054] Die Bestimmung der spezifischen Porosität des Sprengmittelgranulats erfolgt mittels einer bekannten Standardmethode zur Bestimmung des Maßes der Porosität von Feststoffen:

[0055] Prinzip der Meßmethode: Der Feststoff wird mit Dibutylphthalat (oder 2-Propanol) vollständig getränkt und anschließend die in den Poren aufgenommene Flüssigkeit nach einer definierten Zeit unter definierten Bedingungen durch Zentrifugieren entfernt. Die Menge an absorbiertem Dibutylphthalat (bzw. 2-Propanol) gilt als Maß für die Porosität des Feststoffs.

[0056] Genaue Durchführung: 3 bis 4 g der Probe werden in einen handelsüblichen tarierten Glasfiltertiegel G3 eingewogen und mit 10 ml Dibutylphthalat (bzw. 2-Propanol) versetzt. Diese Tiegel stellt man in ein Becherglas, dessen Boden mit Filterpapier ausgelegt ist, damit ein besseres Abfließen von überschüssigem Lösemittel erfolgen kann. Nach genau 5 Minuten werden die Glasfiltertiegel gewogen, anschließend in Tefloneinsätze gestellt und 5 Min. bei 1800 U/Min. (bei Dibutylphthalat) oder 800 U/Min (bei 2-Propanol) zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren werden die Tiegel den Tefloneinsätzen entnommen und wiederum gewogen.

[0057] Die Porosität wird gemäß folgender Formel (1) bestimmt:

$$P = \frac{(M2 - M1) \cdot 1000}{\delta \cdot E} \quad \text{Formel (1)}$$

P = Absorptionsvermögen in ml Lösemittel je kg Feststoff (Porosität)

M2 = Gewicht des Tiegels mit feuchter Probe nach Zentrifugieren in g

M1 = Gewicht des Tiegels mit trockener Probe mit Lösemittel in g

δ = Dichte des eingesetzten Lösemittels

(0,786 g/ml für 2-Propanol 1,050 g/ml für Dibutylphthalat)

E = eingewogene Probenmenge in g

[0058] Die mit dieser Methode bestimmte spezifische Porosität des Sprengmittelgranulats beträgt 600 bis 1000 ml/kg, bevorzugt 700 bis 900 ml/kg, ganz besonders bevorzugt 850 ml/kg.

[0059] Das spezifische Wasseraufnahmevermögen des Sprengmittelgranulats kann gravimetrisch wie folgend bestimmt werden: Eine definierte Granulatmenge (z.B. 2.00 g) wird in einen dünnen Papierbeutel, wie einem Teebeutel eingeschweißt und in ein Gefäß mit einem Überschuß an Wasser getaucht. Nach 3 Minuten Eintauchzeit wird der Beutel aus dem Wasser herausgenommen und 10 Minuten zum Abtropfen aufgehängt. Der Beutel wird gewogen und aus der Gewichts Differenz eines nassen Beutels mit und ohne Granulat die Wasseraufnahme bestimmt. Für die Bestimmung kann destilliertes Wasser oder Wasser mit definierter Härte verwendet werden.

[0060] Die auf diese Weise bestimmbare Wasseraufnahme beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %.

[0061] Das verdichtete Granulat zeichnet sich durch eine besondere Quellkinetik aus, die Ausdehnung ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear und soll nach möglichst kurzer Zeit ein bestimmtes Niveau erreichen. Besonders von Interesse ist das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser, wenn das Granulat als Sprengmittel für Formkörper verwendet werden soll.

[0062] Das Granulat nimmt bei Kontakt mit Wasser dieses rasch unter Volumenvergrößerung auf und eignet sich deshalb als sogenanntes Sprengmittel für gepreßte Formkörper, so daß diese in Wasser rasch zerfallen.

[0063] Das Granulat nimmt bei Kontakt mit Wasser dieses rasch unter Volumenvergrößerung auf und eignet sich deshalb als sogenanntes Sprengmittel für gepreßte Formkörper, so daß diese in Wasser rasch zerfallen.

[0064] Derartige Formkörper müssen eine ausreichende Stabilität und Festigkeit aufweisen, um Handhabung, Verpackung und Lagerung zu ermöglichen, sollen jedoch bei Kontakt mit Wasser rasch zerfallen, so daß die Bestandteile die gewünschte Wirkung entfalten können.

[0065] Die Erfindung bezieht sich auf gepreßte Formkörper, beispielsweise Tabletten, Würfel, Quader, Kugeln und dergleichen, in denen ein verdichtetes, poröses Granulat als Sprengmittel enthalten ist.

[0066] Besonders bevorzugt sind Formkörper von Reinigungsmittelformulierungen für Geschirrspülmaschinen in Tabletten- Riegel- oder Würfelform.

[0067] Die Raumform der Formkörper kann in ihren Dimensionen der Einspülkammer der Geschirrspülmaschine angepaßt sein, jedoch lassen sich alle sinnvollen handhabbaren Formen gestalten. Hierzu gehören z.B. auch zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt und Formkörper mit einer platten- oder tafelförmigen Struktur. Ein bevorzugter Formkörper besteht aus abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von einem solchen Riegel an Sollbruchstellen, die durch die kurzen dünnen Segmente

dargestellt werden, abgebrochen und in die Dosierkammer oder den Besteckkorb der Maschine eingegeben werden können. Dies Prinzip des riegelförmigen Formkörpers kann ebenfalls in anderen geometrischen Vieleck-Formen verwirklicht werden.

[0068] Eine derart hergestellte Tablette weist vorzugsweise ein Gewicht von 5 bis 120 g, besonders bevorzugt von 10 bis 30 g auf, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind.

[0069] Reinigungsmitteltabletten für unterschiedliche Zwecke, insbesondere für Geschirrspüler sind grundsätzlich bekannt.

[0070] Derartige als Formkörper ausgebildete Reinigungsmittelformulierungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

[0071] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine phosphathaltige Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, enthaltend:

10 bis 60 Gew.Tl.	Polyphosphat(e),
60 bis 0 Gew.Tl.	andere anorganische Gerüststoffe,
10 bis 0 Gew.Tl.	organische Gerüststoffe,
7 bis 20 Gew.Tl.	Peroxidbleichmittel,
10 bis 1 Gew.Tl.	Bleichaktivator(en),
0.2 bis 5 Gew.Tl.	Tensid(e),
0,8 bis 8 Gew.Tl.	Sprengmittelgranulat,
2 bis 6 Gew.Tl.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0072] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine phosphatfreie Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, enthaltend:

.0 bis 50 Gew.Tl.	Citrat(e)/Citronensäure,
36 bis 0 Gew.Tl.	Silikat,
32 bis 0 Gew.Tl.	Na-Carbonat,
0 bis 20 Gew.Tl.	Hydrogencarbonat,
10 bis 0 Gew.Tl.	polymere organische Gerüststoffe,
4 bis 18 Gew.Tl.	Peroxidbleichmittel,
8,8 bis 1 Gew.Tl.	Bleichaktivator(en),
0,2 bis 5 Gew.Tl.	Tensid(e),
8 bis 1 Gew.Tl.	Sprengmittelgranulat,
1 bis 5 Gew.Tl.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0073] Für alle Ausführungsformen sind sowohl Mono-, wie auch Doppel- oder Dreifachtabletten bevorzugt.

[0074] Als Gerüststoffe werden Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolithe verwendet, sowie Füllstoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure. Häufig werden als Hilfsgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

[0075] Übliche Bleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate, sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Dipäzelsäure und Dipäzelsäuren.

[0076] Der Gehalt an Bleichmitteln in Tabletten beträgt vorzugsweise 10-60 Gew.% und insbesondere 15-30 Gew.%.

[0077] Geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H₂O₂ organische Persäuren bildenden N-Acyl und O-Acylverbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Ferner können acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol verwendet werden. Besonders geeignet als Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), 1,5- Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0078] 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.

Besonders sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett oder Oleylalkohol und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄ Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁ Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅ Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈ Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄ Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈ Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO, beispielsweise solche bis zu etwa 80 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0079] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G ein Symbol für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise Glucose, darstellt. 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.

[0080] 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, besonders bevorzugt nicht mehr als die Hälfte von diesen.

[0081] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²-CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

[0082] Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

[0083] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, lineare und verzweigte Alkybenzolsulfonate, Alkylglycerolether, Fettalkoholpolyethylenglycolethersulfate, Paraffinsulfonate, Alpha-Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, Phosphorsäureester und Fettalkoholethercarboxylate.

[0084] Neben diesen kommen als Tenside vom Sulfonat-Typ vorzugsweise C₉ bis C₁₃ Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈ Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈ Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0085] Geeignet sind auch die Ester von Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0086] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Jodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Jodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzen mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A 91/09009 angegeben ist.

[0087] Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈ Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀ Oxoalkohole und diejenigen

Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Außerdem bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈ Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis ca. 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄ Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈ Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈ Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆ Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈ Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

[0088] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁ Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁ Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈ Fettalkohole mit 2 bis 4 EO sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 %.

[0089] Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈ bis C₁₈ Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettsäuren ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0090] Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alk(en)ylsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalk(en)ylsulfaten, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierten Fettsäureglycerinestern und/oder α -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alk(en)ylsulfate und Alkylbenzolsulfonate, Alk(en)ylsulfate und α -Sulfofettsäuremethylester und/oder sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

[0091] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew. % in Betracht. Geeignet sind beispielsweise gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Besonders sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.% aus gesättigten C₁₂-C₂₄ Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0092] Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form ihrer Natriumsalze vor.

[0093] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe sind in Wasser alkalisch reagierende anorganische Salze. Zu diesen anorganischen alkalisch reagierenden Salzen gehören insbesondere Bicarbonate, Carbonate oder Mischungen derselben. Vorzugsweise werden Alkalicarbonat und vor allem Natriumcarbonat eingesetzt.

[0094] Beispiele für weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe sind Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglycole, Hexametaphosphat sowie Phosphonate.

[0095] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert, ohne daß sie auf diese beschränkt werden soll. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

[0096] Die in den Beispielen genannten Tabletten sind als Mono-, Doppel- und Dreifach-Phasen Tabletten einsetzbar. Die einzelnen Bestandteile sind jeweils gleichförmig über die einzelnen Phasen verteilt.

Beispiele 1 bis 4

[0097] Tabelle 1: Beispiele für Zusammensetzungen phosphathaltiger Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew. teilen).

Beispiel	1	2	3	4
Bestandteil:				
Na-Triphosphat	35,00	45,00	18,00	60,00
Na-Carbonat	30,00	20,00	10,00	-
Na-Bicarbonat	-	-	10,00	-
Silikat	4,00	10,00	5,00	-
Citrat	-	5,00	10,00	-
Na-Percarbonat oder Na-Perborat	15,00	8,00	20,00	20,00
TAED	4,00	5,00	2,00	2,00
nichtionisches Tensid	2,00	1,00	5,00	2,00
Phosphonat	1,00	0,50	2,00	1,00
Acrylat-Maleat Copolymer	1,00	-	5,00	3,00
Enzyme	2,00	1,00	3,00	2,00
Polyethylenglycol 1.500 - 10.000	2,00	3,00	1,00	2,00
Parfum	0,50	0,05	2,00	1,00
Sprengmittel	3,50	1,45	7,00	7,00

Beispiel 5 bis 7:

[0098] Tabelle 2: Beispiele für Zusammensetzungen phosphatfreier Geschirrspültabletten (alle Mengen in Gew.teilen).

Beispiel	5	6	7
Bestandteil:			
Na-Carbonat	30,00	15,00	-
Na-Bicarbonat	-	-	5,00
Silikat	4,00	15,00	30,00
Citrat	35,00	50,00	20,00
Na-Percarbonat oder Na-Perborat	15,00	8,00	18,00
TAED	4,00	5,00	2,00
nichtionisches Tensid	2,00	1,00	5,00
Phosphonat	1,00	0,50	2,00
Acrylat-Maleat Copolymer	1,00	-	5,00
Enzyme	2,00	1,00	3,00
Polyethylenglycol 1.500 - 10.000	2,00	3,00	1,00
Parfum	0,50	0,05	2,00
Sprengmittel	3,50	1,45	7,00

Patentansprüche

1. Phosphathaltige oder phosphatfreie ein- bis dreiphasige Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu üblichen Bestandteilen ein verdichtetes, poröses Granulat aus in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weiteren modifizierten wasserquellbaren Polysaccharidderivaten und Polymeren/Copolymeren von (Meth)acrylsäure oder Salzen derselben als Sprengmittel in Mengen von 0.5 bis 10 Gew. Tl. enthalten ist.
2. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende oder verdickende Tenside enthält.
3. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat einen Wassergehalt von 2 bis 8 Gew.% aufweist.

EP 1 043 388 A1

4. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstabletten nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat eine Feuchte von 2 bis 8 Gew.% und eine spezifische Porosität von 600 bis 1000 ml/Kg Granulat aufweist.

5. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie phosphathaltig ist und 10 - 60 Gew.Tl. Polyphosphat(e) enthält.

6. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:

10 bis 60 Gew.Tl.	Polyphosphat(e),
60 bis 0 Gew.Tl.	andere anorganische Gerüststoffe,
10 bis 0 Gew.Tl.	organische Gerüststoffe,
7 bis 20 Gew.Tl.	Peroxidbleichmittel,
10 bis 1 Gew.Tl.	Bleichaktivator(en),
0,2 bis 5 Gew.Tl.	Tensid(e),
0,8 bis 8 Gew.Tl.	Sprengmittelgranulat,
2 bis 6 Gew.Tl.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

7. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette, nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie phosphatfrei ist und .0. bis 50 Gew.Tl. Citrat(e)/Citronensäure enthält.

8. Geschirrspülmaschinen-Reinigungstablette nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:

0 bis 50 Gew.Tl.	Citrat(e)/Citronensäure,
36 bis 0 Gew.Tl.	Silikat,
32 bis 0 Gew.Tl.	Na-Carbonat/Na-Hydrogencarbonat,
0 bis 20 Gew.Tl.	Hydrogencarbonat,
10 bis 0 Gew.Tl.	polymere organische Gerüststoffe,
4 bis 18 Gew.Tl.	Peroxidbleichmittel,
8,8 bis 1 Gew.Tl.	Bleichaktivator(en),
0,2 bis 5 Gew.Tl.	Tensid(e),
8 bis 1 Gew.Tl.	Sprengmittelgranulat,
1 bis 5 Gew.Tl.	sonstige, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 6368

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG
X	DE 197 39 384 A (HENKEL KGAA) 11. März 1999 (1999-03-11)	1,2,7,8	C11D17/00
A	* Seite 3, Zeile 2 - Zeile 42 * * Seite 9, Zeile 13 - Zeile 23 * * Ansprüche *	3-6	C11D3/22 C11D3/37

X	DE 197 23 028 A (HENKEL KGAA) 10. Dezember 1998 (1998-12-10)	1,2,7,8	
A	* Seite 3, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 62 * * Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 *	3-6	

X	WO 98 55590 A (UNILEVER PLC) 10. Dezember 1998 (1998-12-10)	1,2,7,8	
A	* Seite 7, Zeile 15 - Seite 10, Zeile 6 * * Seite 16, Zeile 20 - Seite 19, Zeile 11; Ansprüche 1-13 *	3-6	

D,A	DE 35 41 145 A (HENKEL KGAA) 27. Mai 1987 (1987-05-27)	1,5-8	

D,A	DE 41 21 307 A (HENKEL KGAA) 7. Januar 1993 (1993-01-07)	1,5-8	

D,A	DE 44 08 718 A (HENKEL KGAA) 21. September 1995 (1995-09-21)	1,5-8	

D	* Ansprüche *		

D,A	& EP 0 750 662 A (HENKEL KGAA)		

D,A	WO 96 06156 A (HENKEL KGAA) 29. Februar 1996 (1996-02-29)	1-3,5-8	

D,A	* Seite 12, Absatz 1 - Absatz 2 * * Anspruch 1 *		

D,A	EP 0 846 756 A (PROCTER & GAMBLE) 10. Juni 1998 (1998-06-10)	1-3,5-8	

* Ansprüche 1,2 *			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		23. August 1999	Serbetsoglou, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 99 10 6368

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

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

23-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19739384 A	11-03-1999	WO 9913042 A	18-03-1999
DE 19723028 A	10-12-1998	WO 9855575 A	10-12-1998
WO 9855590 A	10-12-1998	AU 8625398 A	21-12-1998
DE 3541145 A	27-05-1987	AT 59403 T	15-01-1991
		CA 1277890 A	18-12-1990
		EP 0224129 A	03-06-1987
		JP 1768584 C	30-06-1993
		JP 4055639 B	03-09-1992
		JP 62129394 A	11-06-1987
		US 4839078 A	13-06-1989
DE 4121307 A	07-01-1993	AT 127835 T	15-09-1995
		DE 59203697 D	19-10-1995
		DK 591282 T	08-01-1996
		WO 9300419 A	07-01-1993
		EP 0591282 A	13-04-1994
		ES 2076768 T	01-11-1995
DE 4408718 A	21-09-1995	AT 170216 T	15-09-1998
		CA 2185723 A	21-09-1995
		DE 59503343 D	01-10-1998
		WO 9525161 A	21-09-1995
		EP 0750662 A	02-01-1997
		ES 2121352 T	16-11-1998
		JP 9510252 T	14-10-1997
		US 5854189 A	29-12-1998
WO 9606156 A	29-02-1996	DE 4429550 A	22-02-1996
		AT 173758 T	15-12-1998
		DE 59504349 D	07-01-1999
		EP 0777721 A	11-06-1997
		ES 2126310 T	16-03-1999
		JP 10504349 T	28-04-1998
		US 5866531 A	02-02-1999
EP 0846756 A	10-06-1998	AU 5443698 A	29-06-1998
		WO 9824873 A	11-06-1998

EPO FORM P0461

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