

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 489 160 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
25.10.2006 Patentblatt 2006/43

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04013587.3**

(22) Anmeldetag: **09.06.2004**

(54) **Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper für den Gebrauch im Haushalt**

Shaped bodies having detergent or cleaning action for use in a household

Corps moulés à action détergente ou nettoyante à usage ménager

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

(30) Priorität: **20.06.2003 DE 10327682**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(73) Patentinhaber: **LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Klein, Thomas, Dr.
50678 Köln (DE)**

• **Mitschker, Alfred, Dr.
51519 Odenthal (DE)**
• **Schmidt, Holger, Dr.
41539 Dormagen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 260 539 WO-A-02/16731
WO-A-03/014193

Bemerkungen:

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

EP 1 489 160 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Waschmittelta-
 bletten, Geschirrspülmitteltaletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haus-
 halt, enthaltend Polysuccinimid in Kombination mit Polyethylenglykol und/oder Phosphorsäure, insbesondere für den
 maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihre Verwendung.

[0002] Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln
 eine Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung sowie geringer Bedarf an Verpak-
 kungsvolumina. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, dass zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbe-
 ständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Pressdrucke angewendet werden
 müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfall- und Löseeigen-
 schaften bei ihrer Anwendung auf, wodurch die Aktivsubstanz im Wasch- bzw. Reinigungsmittel zu langsam freigesetzt
 wird und die Gefahr der Rückstandsbildung insbesondere auf Textilien nach dem Waschgang entsteht.

[0003] Im Falle des Einsatzes von Polysuccinimid (PSI) kommt erschwerend dessen extrem langsame Löslichkeit in
 Wasser hinzu, weshalb es in der Vergangenheit nur in slow-release Anwendungen zum Einsatz kam (siehe DE-A 101
 01 671). Polysuccinimid ist jedoch ein idealer Bestandteil von wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern, da es im
 Kontakt mit Alkali das Dispergiermittel Polyaspartat bildet. Der große Vorteil von Polysuccinimid ist dessen sehr geringe
 Hygroskopie, da ihm ionische Brücken bildende oder Wasserstoffbrücken bildende funktionelle Gruppen völlig fehlen.
 Somit wird das Beimischen von hygroskopizitätsvermindernden Substanzen wie hydrophob modifiziertes Siliciumdioxid
 oder Magnesiumstearat vermeidbar. Teilhydrolysiertes PSI, wie es durch Umsetzung von PSI mit Wasser bzw. NaOH
 in unterstöchiometrischen Mengen (bezogen auf Succinimideinheiten) entsteht, steht hinsichtlich der Hygroskopizität in
 der Mitte zwischen Natriumpolyaspartat und PSI und kann für wasch- und reinigungsaktive Formkörper ein Kompromiß
 sein zwischen den Anforderungen Schnelldlöslichkeit und Hygroskopizität. Teilhydrolysiertes PSI ist wesentlich schneller
 in Wasser löslich als unverändertes PSI.

[0004] Das Problem des langsamen Zerfalls von Tabletten mit einer raschen Auflösung der Inhaltsstoffe im Gebiet
 der Wasch- und Reinigungsmittel ist schon lange bekannt. Gemäß der Lehren aus EP-B 0 523 099 und WO-A-96/06156
 können Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel werden
 quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Natur-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginate und
 dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropylcellulose aber auch mikrokristalline Cellulose, Zuk-
 ker wie Sorbit genannt. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch
 in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

[0005] Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer
 Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zer-
 fallhilfsmittel sind wiederum bekannte Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche
 Cellulose-Derivate wie quervernetzte oder modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Poly-
 vinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc.

[0006] Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen,
 das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten.

[0007] Die genannten Lösungsvorschläge tragen im Wasch- und Reinigungsmittelbereich zu einer Verbesserung der
 Zerfalleigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei. Jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen
 Fällen nicht ausreichend. Insbesondere wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, bei-
 spielsweise an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden steigt oder einer der Inhaltsstoffe selbst, wie im Falle des
 PSI, nur sehr schlecht in Wasser löslich ist, sind diese Lösungsvorschläge wenig hilfreich. Dies ist einer der Gründe
 dafür, dass bis heute keine Waschmitteltaletten im Markt erhältlich sind, die auf Basis von PSI aufgebaut sind und den
 hohen Anforderungen des Verbrauchers genügen. Aber auch im Geschirrspülmittelbereich und im Bereich der Wasch-
 mitteladditive weisen Tabletten bei häufig genügender Bruchfestigkeit nicht die genügend hohe Zerfallsgeschwindigkeit
 auf. Dabei kann auch im Geschirrspülmittelbereich die Beschleunigung der Zerfalls- und der Auflösengeschwindigkeit
 von Vorteil sein, insbesondere für Phasen, die Wirkstoffe enthalten, die am Beginn des Reinigungsprozesses bzw. bei
 tieferen Temperaturen wirken sollen wie im vorliegenden Fall das PSI.

[0008] Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, wasch- oder reinigungsaktive Formkörper bereit-
 zustellen, welche Polysuccinimid (PSI) beinhalten und welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen. Ebenso
 sollte ein Verfahren zur Herstellung dieser verbesserten waschoder reinigungsaktiven Formkörper auf Basis von PSI
 bereitgestellt werden.

[0009] Es wurde nun gefunden, dass die Anwendung von PSI in Kombination mit Polyethylenglykolen (PEG) und/
 oder Phosphorsäure überraschenderweise zu schnell zerfallenden wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern führt
 obwohl letztere Substanzen Flüssigkeiten sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise
 gefunden, dass PEG und Phosphorsäure echte Lösungsmittel für PSI darstellen. Konzentrierte Lösungen in hochmo-
 lekularem PEG (z. B. MG > 2000 d) (d = Dalton) erstarren zu hochviskosen oder gar festen Produkten, die gut tablettierbar

sind. Durch Kontakt mit Wasser entstehen aus den Lösungen Dispersionen von PSI mit Wasser, die durch die feindisperse Verteilung der PSI-Partikel eine höhere Löslichkeit zeigen.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthaltend PSI und Polyethylenglykol und/oder Phosphorsäure. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel PSI in Kombination mit PEG. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel PSI und Phosphorsäure.

[0011] Im Rahmen der Arbeiten zur vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass PEG und Phosphorsäure anscheinend als Lösungsvermittler fungieren.

[0012] Bereits eingangs wurde beschrieben, was unter wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern zu verstehen ist. Es handelt sich dabei in erster Linie um zylinderförmige Ausgestaltungen oder Tabletten, die als Waschmittel, Geschirrspülmittel, Bleichmittel (Fleckensalze), gegebenenfalls aber auch als Vorbehandlungsmittel, beispielsweise als Wasserenthärter oder Bleichmittel eingesetzt werden können. Der Begriff "Formkörper" ist aber nicht auf die Tablettenform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform möglich, die den Ausgangsstoffen gegebenenfalls aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann. Zylinderförmige Körper können dabei eine Höhe aufweisen, die kleiner oder größer oder gleich dem Durchmesser der Grundfläche ist. Denkbar ist jedoch auch eine eckige, beispielsweise eine rechteckige, insbesondere eine quadratische, aber auch eine rautenförmige bzw. trapezförmige eine runde oder ovale Grundfläche des Formkörpers. Weitere Ausgestaltungen schließen dreieckige oder mehr als viereckige Grundflächen des Formkörpers ein.

[0013] Aufgrund der hervorragenden Zerfallseigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper ist es möglich, aber nicht zwingend erforderlich, die Formkörper mittels einer Dosiervorrichtung direkt in die wässrige Flotte eines maschinellen Verfahrens zu geben; es ist vielmehr auch möglich, den oder die Formkörper in die Einspülringe der handelsüblichen Haushaltsmaschinen, insbesondere der Waschgeräte, zu plazieren. Dementsprechend ist die Raumform der Formkörper in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in ihren Dimensionen der Einspülkammer handelsüblicher Haushaltsmaschinen angepasst.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform hat der Formkörper eine platten- oder tafelarartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und/oder dünnen kurzen Segmenten, so dass einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, welche die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine bzw. die Einspülkammer der Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Mittels kann ebenfalls in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseitig miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper, insbesondere Tabletten bereitgestellt, wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 20 bis 60 mm, insbesondere von 40 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 10 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 25 mm. Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbesondere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 25 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm³, vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm³ auf. Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

[0016] Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers homogen verteilt sind. Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung ihrer Inhaltsstoffe aufweisen. Heterogene Formkörper können beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass die verschiedenen Inhaltsstoffe nicht zu einem einheitlichen Formkörper, sondern zu einem Formkörper verpresst werden, der mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es auch möglich, dass diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller zerfallenden und schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer zerfallende Schicht einzuarbeiten, so dass die erste Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abreagiert hat, wenn die zweite Komponente in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxid-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hüllenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxid-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Per-

oxid-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper oder Tablette voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, dass selbst in Fällen, bei denen der Waschmittel- oder Bleichmittel-Formkörper bzw. die Waschmittel- oder Bleichmittel-Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Waschmaschine oder ins Handwaschbecken gegeben wird, keine

Verfleckungen ("spotting") durch Bleichmittel und dergleichen auf den Textilien zu befürchten sind.

[0018] Beispiele für heterogene Formkörper können beispielsweise der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 716 144 entnommen werden, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird.

[0019] PSI und dessen Einsatz als Konditionierungsmittel für stehende und fließende Wassersysteme aufgrund seiner Dispergiereigenschaften, Thermostabilität und Härtestabilisatoreigenschaften sind aus DE-A 101 01 671 bekannt.

[0020] Unter PSI im Sinne der vorliegenden Erfindung wird PSI selber, dessen Copolymere, Teilhydrolysate oder Hydrolysate verstanden. Teilhydrolysate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polysuccinimide, deren Polymerbausteine teilweise in Aspartateinheiten überführt worden sind, das heißt es handelt sich um Copolymere aus Succinimideinheiten und Aspartateinheiten. Diese Teilhydrolysate können auch in sprühgranulierter Form vorliegen.

[0021] PSI kann in großtechnischem Maßstab durch thermische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak oder deren Derivate hergestellt werden (siehe US-A 3 846 380; US-A 4 839 461; US-A 5 219 952 oder US-A 5 371 180).

[0022] Darüber hinaus erhält man PSI durch thermische Polymerisation von Asparaginsäure (US-A 5 051 401) gegebenenfalls in Gegenwart saurer Katalysatoren/Lösungsmittel (US-A 3 052 655).

[0023] PSI fällt bei der chemischen Synthese als Polymer mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 20 000, bevorzugt 3 000 bis 5 000, an. Polysuccinimid ist als chemischer Vorläufer der Polyasparaginsäure zu betrachten, zu der es mit Wasser langsam hydrolysiert. Der pH-Wert der dabei entstehenden Lösung liegt zwischen pH 1 bis 4, bevorzugt 2 bis 3. Hierdurch kommt nicht nur die gute steinlösende, sondern auch gleichzeitig die dispergierende Wirkung der durch PSI freigesetzten Polyasparaginsäure gegenüber schwerlöslichen Calciumsalzen bzw. anderen schwerlöslichen Stoffen zum Tragen. Die resultierende saure Lösung führt aufgrund ihrer Säurewirkung auch zur direkten Auflösung eventuell gebildeter Calciumcarbonat-Inkrustationen.

[0024] Das erfindungsgemäß einzusetzende PSI wird in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt in Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0025] Im Falle des Einsatzes von Polyethylenglykol (PEG) als Lösungsvermittler wird das PEG vorzugsweise in einer Menge von 0,5 - 20 Gew.-% eingesetzt.

[0026] Geeignete Polyethylenglykole sind solche mit hohem Ethoxylierungsgrad, beispielsweise Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von oberhalb 2000, bevorzugt von 2 000 bis 12 000, besonders bevorzugt von 2 000 bis 6 000.

[0027] Im Falle des Einsatzes von Phosphorsäure als Lösungsvermittler wird die erfindungsgemäß einzusetzende Phosphorsäure in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% eingesetzt.

[0028] Die Verwendung von PEG und/oder Phosphorsäure führt überraschenderweise zu einem schnellen Abbau des PSI aus den Formkörpern bzw. den Tabletten in eine wasserlösliche Form, so dass erst durch diese Maßnahme der Einsatz von PSI in Wasch- und Reinigungsmitteln möglich wird.

[0029] Neben den erfindungsgemäß einzusetzenden Komponenten PSI und PEG und/oder Phosphorsäure können weitere die Auflösung der Tabletten unterstützende Mittel eingesetzt werden.

[0030] Beispielsweise eignen sich dafür sogenannte Sprengmittel.

[0031] Zu den bevorzugten Sprengmitteln, welche in eine granulare bzw. in eine cogramulierte Form zu überführen sind, zählen Stärke und Stärke-Derivate, Cellulose und Cellulosederivate, beispielsweise mikrokristalline Cellulose, CMC, MC, Alginsäure und deren Salze, Carboxymethylamlopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Die Sprengmittelgranulate können auf herkömmliche Art und Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Heißdampftrocknung wässriger Zubereitungsformen oder durch Granulierung, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung hergestellt werden. Dabei kann es von Vorteil sein, den Sprengmitteln Zuschlagsstoffe, Granulierhilfsmittel, Träger oder Kaschiermittel der bekannten Art zuzusetzen (cogramulierte Form). Zuschlagsstoffe sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nicht-tensidische Wirksubstanzen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren, besonders bevorzugt ist dabei ein Sprengmittelgranulat, welches als Zuschlagstoff Tetraacetythyldiamin (TAED) und/oder andere Bleichaktivatoren der gängigen Art enthält. Derartige Sprengmittelgranulate können vorteilhafterweise durch Cogramulation des Sprengmittels mit dem Zuschlagsstoff hergestellt werden. Durch eine derartige Cogramulation kann die Verteilung des Sprengmittels in dem Formkörper, insbesondere in der Tablette, vergrößert werden, was in bestimmten Fällen ebenfalls zu einer Verbesserung der Zerfallsgeschwindigkeit des Formkörpers führen kann.

[0032] Die Einsatzmengen solcher Sprengmittel sind dem Fachmann aus der DE-A 197 10 254 bekannt, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfasst wird.

[0033] 'Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wasch- und reinigungsaktiven Formkörper weitere Bestandteile, wie sie üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln und Wasserenthärtern eingesetzt werden, enthalten. In erster Linie zählen hierzu anionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische

und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxidbleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Substanzen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller und Farb- und Duftstoffe. In maschinellen Geschirrspülmitteln ist zusätzlich der Einsatz von herkömmlichen Silberschutzmitteln empfehlenswert..

[0034] Zu den bevorzugten anionischen Tensiden zählen sowohl solche auf petrochemischer Basis wie Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate oder Alkyl(ether)sulfate mit ungeraden Kettenlängen, als auch solche auf nativer Basis, beispielsweise Fettalkylsulfate oder Fettalkyl(ether)sulfate, Seifen, Sulfosuccinate etc. Besonders bevorzugt sind - gegebenenfalls in Kombination mit geringen Mengen an Seife - Alkylbenzolsulfonate und/oder verschiedene Kettenschnitte von Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten. Während bei Alkylbenzolsulfonaten das C₁₁-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat und C₁₂-Alkylbenzolsulfonat bevorzugt sind, umfassen bei den Alkyl(ether)sulfaten bevorzugte Kettenschnitte C₁₂ bis C₁₆, C₁₂ bis C₁₄, C₁₄ bis C₁₆, C₁₆ bis C₁₈ oder C₁₁ bis C₁₅ bzw. C₁₃ bis C₁₅.

[0035] Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden zählen insbesondere die mit durchschnittlich 1 bis 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohole und die entsprechenden C₁₁-C₁₇-Alkohole, insbesondere C₁₃-C₁₅-Alkohole, aber auch die aus dem Wasch- oder Reinigungsmittelbereich bekannten höher ethoxylierten Alkohole der angegebenen Kettenlänge, Aminoxide, Alkylpolyglykoside, Polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäuremethylestere-thoxylate und Gemini-Tenside.

[0036] Als erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzende anorganische Builder kommen insbesondere herkömmliche Phosphate, mit Bevorzugung des Tripolyphosphats, Zeolithe, wobei besonders Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und beliebige Mischungen aus diesen eine Rolle spielen, aber auch Carbonate, Hydrogencarbonate sowie kristalline und amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen in Betracht. Zu den üblichen Cobuildern zählen vor allem (co-)polymere Salze von (Poly-)Carbonsäuren, beispielsweise Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure, aber auch Polycarbonsäuren und deren Salze wie Citronensäure, Weinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Polyasparaginsäure etc. Der Fachmann kennt die einsetzbaren organischen Cobuilder und deren Einsatzmengen aus zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Wasch- und Reinigungsmittelgebiet.

[0037] Als Bleichmittel werden vor allem die zur Zeit gängigen Peroxidbleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, vor allem auch in Kombination mit den gängigen Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, insbesondere auf dem Gebiet der Geschirrspülmittel aber auch die bereits weiter oben genannten Aktivchlorverbindungen eingesetzt.

[0038] Bei den Enzymen sind nicht nur Proteasen sondern auch Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie beliebige Kombinationen dieser Enzyme von besonderem Interesse.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Aniontensid-haltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Aniontenside - beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder aber Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester - und/oder Aniontenside in Kombination mit Niotensiden, beispielsweise Alkylsulfate verschiedener Kettenlänge, gegebenenfalls auch mehrere Typen von Alkylsulfaten mit verschiedenen Kettenabschnitten in Kombination mit ethoxylierten Alkoholen und/oder anderen obengenannten nichtionischen Tensiden enthalten. Beispielsweise können auch anionische und nichtionische Tenside überwiegend in zwei verschiedenen Compounds untergebracht sein.

[0040] Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Puderungsmittel kommen wie auch bei den Sprengmittelgranulaten vor allem feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, Sulfate, Calciumstearate, Phosphate und/oder Acetate in Betracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist darauf zu achten, dass Staubanteile und Partikel kleiner 0,2 mm vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten möglichst vollständig abgetrennt werden.

[0041] Die erfindungsgemäßen PSI-enthaltenden Formkörper weisen aufgrund von PEG und/oder Phosphorsäure hervorragende Zerfalleigenschaften auf und ermöglichen somit erst den Einsatz von PSI. Dies kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Wascht Temperatur maximal 40°C) oder in einem Becherglas bei einer Wascht Temperatur von 25°C getestet werden.

[0042] Das Auflöseverhalten der PSI-haltigen waschaktiven Formkörper wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht. So zeigt eine wässrige Lösung der thermisch hergestellten Polyasparaginsäure nach Anregung mit UV-Licht mit einem Maximum bei 334 nm eine Fluoreszenzemission bei 411 nm (im Maximum).

[0043] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der PSI und PEG und/oder Phosphorsäure enthaltende Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

[0044] Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen PSI und PEG und/oder Phosphorsäure enthaltenden Formkörper erfolgt zunächst durch das Vermischen mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel "Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 122. Jahrgang,

S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

Beispiele

5 **Herstellung von Teilhydrolysaten von Polysuccinimid**

Ansatz:

10 **[0045]** Aus 500 g Baypure® DSP (Polysuccinimid rein als Feststoff) und 615 g Wasser wurde eine Suspension hergestellt und mittels Rotor/Stator (X40/38E2) auf Stufe 2 homogenisiert. Dann wurde je nach gewünschtem Ringöffnungsgrad die entsprechende Menge NaOH (45 %ig) langsam zugegeben, sodass eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wurde (Wasserbad). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert (siehe Tabelle) gemessen und die Lösung/Suspension versprüht.

15 Granulation:

20 **[0046]** Die Trocknung und Granulation erfolgte in einem Labor-Wirbelbettgranulator (beispielsweise GPCG3. 1 der Firma Inprotec AG) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen. Nach ca. 30 Minuten wurde jeweils unterbrochen und die Beläge von Wand und Boden entfernt und gegebenenfalls gemörsert. Danach wurde der Rest der Lösung/Suspension versprüht, wobei versucht wurde, die Produkttemperatur möglichst niedrig zu halten. Die erhaltenen Materialien wurden über ein 1 mm Sieb abgesiebt, um sehr große Agglomerate zu entfernen. In allen Versuchen war die Granulation gut, es wurde jedoch auch sehr viel Staub erzeugt, was darauf schließen lässt, dass das Material schnell abtrocknet. Es wurden freifließende Materialien erhalten, die aus harten und spröden Partikel bestanden, die größtenteils kleiner 0,5 mm waren. Das Schüttgewicht bewegte sich zwischen 400 und 480 g/l, was teilweise auch auf den hohen Staubanteil zurückzuführen ist. Je niedriger der Ringöffnungsgrad war, desto niedriger konnte die Produkttemperatur gewählt werden.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 Laborversuche

Versuch	Ringöffnungsgrad %	NaOH Menge g	pH-Wert	Zulufttemp. °C	Ablufttemp. °C	Produkttemp. °C	Sprühdruckbar	Menge nach Sieben g
V1	50	222	8,28	140	74-80	83-90	1,0	300
V2**	50	444	7,5	140	64-90	77-90	1,0	930
V3	40	178	7,5	140	68-80	74-90	1,0	330
V4	30	133	6,6	140	65-80	72-90	1,0	340
* Trocknungsverlust mit IR-Waage bestimmt, 160°C, 60 min, 2,5 g ** bei der Verwendung von Leitungswasser (17-18°C Härte) wurde eine etwas höhere Viskosität der DSP Suspension beobachtet.								

[0047] Die Teilhydrolysate reagieren nach der Granulation neutral bis sauer (Produkt V3 z.B. erzeugt in 4 %iger Lösung in Wasser einen pH von 6,5).

[0048] Für das Auflöseverhalten wurden Komprimat aus PSI und Stearinsäure (90:10) mit solchen aus PSI und Alkyl-Polyethylenglykolen (7-10 EO; 60:40) verglichen. Die letzteren zerfallen (sofern mit niedrigem Pressdruck hergestellt) in Minuten in eine wässrige Dispersion, in welcher PSI schnell in Lösung geht. Die Lösegeschwindigkeit ist insbesondere in alkalischer Umgebung, wie für Waschmittelformulierungen typisch, schnell.

[0049] Die Konzentration als Funktion der Zeit wurde mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie bestimmt (Anregung 334 nm, Fluoreszenzemission 411 nm), wobei die Eigenfluoreszenz der thermisch aus Maleinsäureanhydrid und Ammonium hergestellten Polyasparaginsäure genutzt wurde. Fig. 1 zeigt die Menge gelösten PSI's in Abhängigkeit von der Zeit, wobei die verschiedenen Kurven

○ Tabs mit Stearinsäure bei pH 8

⊥ Tabs mit Stearinsäure pH 10

✕ Tabs mit Alkyl-PEG pH 8

△ Tabs mit Alkyl-PEG pH 10

darstellen.

Patentansprüche

1. Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Polysuccinimid (PSI) in Kombination mit Polyethylenglykolen (PEG) und/oder Phosphorsäure enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese PSI in Kombination mit PEG enthalten.
3. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese PSI in Kombination mit Phosphorsäure enthalten.
4. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** PSI mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 20 000 eingesetzt wird.
5. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** PEG in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% eingesetzt wird.
6. Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Phosphorsäure in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% eingesetzt wird.
7. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzliche Sprengmittel eingesetzt werden.
8. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weitere Bestandteile, wie sie üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln und Wasserenthärtern eingesetzt werden, enthalten.
9. Verfahren zur Herstellung wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper enthaltend PSI und PEG und/oder Phosphorsäure, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst das Vermischen des PSI mit PEG und/oder mit Phosphorsäure erfolgt, bevor diese mit den gegebenenfalls zusätzlichen Bestandteilen vermischt und zu den Formkörpern, bevorzugt Tabletten, verpresst werden.
10. Verwendung von PSI in Kombination mit PEG und/oder Phosphorsäure in wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern.
11. Verwendung eines Waschmittelformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Haushaltswaschmaschinen.
12. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

Claims

1. Washing- or cleaning-active shaped bodies, **characterized in that** they comprise polysuccinimide (PSI) in combination with polyethylene glycols (PEG) and/or phosphoric acid.
2. Compositions according to Claim 1, **characterized in that** they comprise PSI in combination with PEG.
3. Compositions according to Claim 1, **characterized in that** they comprise PSI in combination with phosphoric acid.
4. Compositions according to Claims 1 to 3, **characterized in that** PSI with an average molar weight of from 500 to 20 000 is used.
5. Compositions according to Claims 1 to 4, **characterized in that** PEG is used in amounts of from 0.5 to 20% by weight.
6. Compositions according to Claims 1 to 5, **characterized in that** phosphoric acid is used in amounts of from 0.5 to 25% by weight.
7. Compositions according to Claim 1, **characterized in that** additional disintegrants are used.
8. Compositions according to Claim 1, **characterized in that** they comprise further constituents as are customarily used in detergents or cleaners and water softeners.
9. Process for the preparation of washing- or cleaning-active shaped bodies comprising PSI and PEG and/or phosphoric acid, **characterized in that** the PSI is firstly mixed with PEG and/or with phosphoric acid before these are mixed with the optional additional constituents and compressed to give the shaped bodies, preferably tablets.
10. Use of PSI in combination with PEG and/or phosphoric acid in washing- or cleaning-active shaped bodies.
11. Use of a detergent shaped body according to any of Claims 1 to 8 in domestic washing machines.
12. Washing process using a shaped body according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the shaped body is introduced into the wash liquor via the dispensing device of the domestic washing machine.

Revendications

1. Corps moulés à action détergente ou nettoyante, **caractérisés en ce qu'ils** comprennent du polysuccinimide (PSI) en combinaison avec des polyéthylèneglycols (PEG) et/ou de l'acide phosphorique.
2. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** comprennent du PSI en combinaison avec du PEG.
3. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** comprennent du PSI en combinaison avec de l'acide phosphorique.
4. Compositions selon les revendications 1 à 3, **caractérisées en ce que** l'on utilise du PSI présentant un poids moléculaire moyen de 500 à 20 000.
5. Compositions selon les revendications 1 à 4, **caractérisées en ce que** l'on utilise du PEG en quantités de 0,5 à 20 % en poids.
6. Compositions selon les revendications 1 à 5, **caractérisées en ce que** l'on utilise de l'acide phosphorique en quantités de 0,5 à 25 % en poids.
7. Compositions selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'on utilise des agents de désintégration supplémentaires.
8. Compositions selon la revendication 1, **caractérisées en ce qu'elles** comprennent des constituants supplémen-

taires, tels qu'ils sont habituellement utilisés dans des détergents ou agents nettoyants et des adoucisseurs d'eau.

5 9. Procédé de production de corps moulés à action détergente ou nettoyante comprenant du PSI et du PEG et/ou de l'acide phosphorique, **caractérisé en ce que** le PSI est d'abord mélangé avec du PEG et/ou avec de l'acide phosphorique, avant que ceux-ci soient mélangés avec les constituants supplémentaires éventuels et compressés pour donner lieu aux corps moulés, de préférence des tablettes.

10 10. Utilisation de PSI en combinaison avec du PEG et/ou de l'acide phosphorique dans des corps moulés à action détergente ou nettoyante.

11. Utilisation d'un corps moulé détergent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans des machines à laver domestiques.

15 12. Procédé de lavage employant un corps moulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le corps moulé est introduit dans la liqueur de lavage par l'intermédiaire du dispositif de distribution de la machine à laver domestique.

20

25

30

35

40

45

50

55

- Tabs mit Stearinsäure bei pH8
- +— Tabs mit Stearinsäure pH 10
- *— Tabs mit Alkyl-PEG pH 8
- △— Tabs mit Alkyl-PEG pH 10

