

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 863 200 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 17/00**, C11D 3/37,
C11D 3/08

(21) Anmeldenummer: **98103426.7**

(22) Anmeldetag: **27.02.1998**

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

(30) Priorität: **07.03.1997 DE 19709411**

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

(72) Erfinder:
• **Feist, Michael
40667 Meerbusch (DE)**
• **Kruse, Hans-Friedrich
41352 Korschenbroich (DE)**

(54) **Waschmittelformkörper**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, die Tenside, Gerüststoffe sowie optional andere Waschmittelbestandteile enthalten. Zur Herstellung der Formkörper werden teilchenförmige Waschmittelzusammensetzungen, die 5 bis 20 Gew.-% eines übertrockneten amorphen Silikats, 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglycol und 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, enthalten, unter Druck verpreßt. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert bei niedrigen Preßdrücken Tabletten mit hoher Bruchfestigkeit und Lagerstabilität, die zusätzlich ein hervorragendes Auflösverhalten zeigen.

EP 0 863 200 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der verpreßten Wasch- und Reinigungsmittel. Sie umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörpern, bei dem vorteilhafte Produkteigenschaften wie Härte, Bruchfestigkeit und gute Löslichkeit mit Verfahrensvorteilen wie geringem apparativem Aufwand, geringen Preßkräften und niedrigen Temperaturen kombiniert werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Waschmittel haben gegenüber pulverförmigen eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Auch in der Patentliteratur sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper folglich umfassend beschrieben.

So offenbart die EP-A-0 522 766 (Unilever) Formkörper aus einer kompaktierten, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit einem Material beschichtet ist, das sowohl als Binder als auch als Desintegrationsmittel beim Auflösen der Formkörper in Wasser fungiert. Diese Schrift weist auch auf die generelle Schwierigkeit hin, Formkörper mit adäquater Stabilität bei gleichzeitig guter Löslichkeit herzustellen. Die Teilchengröße im zu verpressenden Gemisch soll dabei oberhalb von 200 μm liegen, wobei Ober- und Untergrenze der einzelnen Teilchengrößen um nicht mehr als 700 μm voneinander abweichen sollen.

Weitere Schriften, die sich mit der Herstellung von Waschmittelformkörpern befassen, sind die EP-A-0 716 144 (Unilever), die Formkörper mit einer externen Hülle aus wasserlöslichem Material beschreibt, sowie die EP-A-0 711 827 (Unilever), die als Inhaltsstoff ein Citrat mit einer definierten Löslichkeit enthält.

Der Einsatz von Bindemitteln, insbesondere Polyethylenglycol wird in der EP-A-0 711 828 (Unilever) offenbart, die Waschmittelformkörper beschreibt, welche durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 28°C und dem Schmelzpunkt des Bindematerials hergestellt werden, wobei stets unterhalb der Schmelztemperatur verpreßt wird. Aus den Beispielen dieser Schrift ist zu entnehmen, daß die gemäß ihrer Lehre hergestellten Formkörper höhere Bruchfestigkeiten aufweisen, wenn bei erhöhter Temperatur verpreßt wird.

Alle genannten Schriften verwenden beim Preßvorgang hohe Preßdrucke oberhalb von 15 N/cm², um zu hinreichend stabilen Formkörpern zu gelangen. Gegebenenfalls werden die Preßvorgänge zusätzlich bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wobei die Stabilität durch eine Art „Sintern“ weiter erhöht werden soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Formkörpern bereitzustellen, wobei die Formkörper hinsichtlich ihrer Bruchfestigkeit, Lagerstabilität und ihres Auflöseverhaltens die bekannten Formkörper übertreffen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, wobei zur Herstellung der Formkörper

- a) 5 bis 20 Gew.-% eines übertrockneten amorphen Silikats,
- b) 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglycol und
- c) 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen,

jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein pulverförmiges oder granulares, rieselfähiges Vorgemisch in geeigneten Formen verpreßt. Das Verpressen kann bei jeder Temperatur und jedem Preßdruck erfolgen. Während üblicherweise nur hohe Preßdrucke und/oder Temperaturen zu hinreichend stabilen Formkörpern führen, sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellbar, die bereits mit Preßdrücken unter 15 N/cm² die üblichen Formkörper hinsichtlich der Stabilität übertreffen. Auch auf das Arbeiten bei erhöhter Temperatur kann im erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden, wengleich ein Arbeiten bei höherer Temperatur sinnvoll sein kann und nicht zum Verlust der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens führt. Üblicherweise führt eine Temperaturerhöhung bei gleichem Preßdruck zu einer höheren Bruchfestigkeit der Formkörper. Bei gleichzeitig verringertem Preßdruck und erhöhter Temperatur gelangt man zu Formkörpern, die trotz hoher Bruchfestigkeit eine gute Auflösengeschwindigkeit aufweisen. Vorzugsweise arbeitet man im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch mit Preßdrücken unterhalb 15 N/cm² und bei Temperaturen unterhalb 30°C, was zu Formkörpern führt, die hinsichtlich ihrer Stabilitäts- und Auflösewerte bislang übliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper übertreffen. Die niedrigen Preßtemperaturen wirken sich insbesondere dann vorteilhaft aus, wenn die Formkörper temperaturlabile Inhaltsstoffe enthalten, die bei erhöhten Temperaturen zur Zersetzung neigen würden.

Die teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die zum Formkörper verpreßt wird, enthält zwingend 5 bis 20 Gew.-% eines übertrockneten amorphen Silikats, 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglycol sowie 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen weiterer Wirk- und Hilfsstoffe. Durch diese spezielle Zusammensetzung

werden bereits bei niedrigen Preßdrücken und ohne die Anwendung erhöhter Temperaturen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper erhalten, die hohe Stabilitäten mit hervorragenden Löseeigenschaften vereinen. Die teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die zum Formkörper verpreßt wird, kann auf jede bekannte Weise hergestellt werden und prinzipiell jedes Schüttgewicht aufweisen. So können Teile der Zusammensetzung oder sogar die komplette Zusammensetzung über das Verfahren der Sprühtrocknung oder Walzenkompaktierung hergestellt werden. Mit besonderem Vorteil wird die teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung jedoch durch Granulierung und Verdichtung ihrer Inhaltsstoffe oder einzelner Compounds in Mischgranulatoren hergestellt. Das Granulieren kann dabei sowohl in Hochintensitäts- als auch in langsamlaufenden Mischern durchgeführt werden. Beispiele für schnelllaufende Mischer sind der Lödige® CB 30 Recycler (Warenzeichen der Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn), die Fukae® FS-G-Mischer (Warenzeichen der Fukae Powtech, Kogyo Co., Japan), der Eirich® -Mischer Typ R (Warenzeichen der Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim) oder der Drais® K-TTP 80 (Warenzeichen der Drais-Werke GmbH, Mannheim), Beispiele für langsamlaufende Mischgranulatoren sind der Drais® K-T 160 sowie der Lödige® KM 300. Letzterer, der oftmals als „Lödige Pflugscharmischer“ bezeichnet wird, ist zur Durchführung dieser Verfahrensstufe besonders geeignet.

Bei der Mischgranulation wird in einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Herstellung des zu verpressenden Vorgemisches das überdrocknete amorphe Silikat im Mischer vorgelegt, weitere optionale Builderbestandteile sowie Hilfsstoffe zugegeben und bei laufendem Mischwerk mit Wasser oder wäßrigen Lösungen versetzt, wobei anschließend die Tenside oder Tensidcompounds hinzugefügt werden. In der Aufbereitungsstufe werden dann die weiteren Wasch- und Reinigungsmittel-Bestandteile wie Bleichmittel, Enzyme, soil-repellents und ähnliches zugegeben. Das als Komponente b) eingesetzte Polyethylenglycol kann zusammen mit den Tensidcompounds im ersten Schritt oder aber mit den übrigen Bestandteilen im Aufbereitungsschritt zugegeben werden. Bevorzugt wird die Zugabe im Aufbereitungsschritt. Das Polyethylenglycol kann dabei in handelsüblichen Formen zugegeben werden, wobei die Schmelzpunkte je nach Molekulargewichtsverteilung variieren. Polyethylenglycol mit einer mittleren Molmasse von 1500 Dalton (PEG 1500) schmilzt beispielsweise bei 45°C, solches mit einer Molmasse von 4000 Dalton (PEG 4000) bzw. 6000 Dalton (PEG 6000) schmilzt bei ca. 55°C bzw. 62°C. Bevorzugt wird PEG 4000 in Mengen zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, eingesetzt. Weiter können bei der Herstellung der Formkörper auch organische polymere Substanzen eingesetzt werden, die in Kombination mit dem Polyethylenglycol zur Festigkeit der entstehenden Formkörper beitragen. Beispielsweise seien hier Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate und Copolymere aus Maleinsäure und Acrylsäure genannt.

Das Schüttgewicht des zu verpressenden Vorgemisches kann in weiten Grenzen variieren, je nachdem, welche Dichte die entstehenden Formkörper aufweisen sollen. Aus Gründen der Verpackungs- und Transportökonomie sind Schüttgewichte des Vorgemischs oberhalb 400 g/l anzustreben, wobei höhere Schüttgewichte, insbesondere über 500 g/l und besonders bevorzugt über 600 g/l bevorzugt sind. Solche Schüttgewichte führen zu Formkörperdichten oberhalb von 800 g/l, was wiederum aus Gründen der Verpackungs- und Transportökonomie anzustreben ist.

Die Verpressung der Granulate bzw. der Granulatgemische erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder bestenfalls schwach erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Temperaturbereich bis etwa 50°C. Bevorzugt wird das Verpressen im Bereich der Raumtemperatur, also im Bereich von etwa 18 bis 30°C vorgenommen. Die Dauer des Verpressungsvorgangs wird durch den jeweils gewählten Maschinentyp bestimmt. Sie beträgt in der Regel weniger als 1 Minute und liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Sekunden oder noch deutlich darunter.

Die portionierten Preßlinge können in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden kann, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem „Riegel“ an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des „riegelförmigen“ Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hülfenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschlote gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

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

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silikate sind übertrocknete 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, die Wassergehalte unter 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Silikats, aufweisen. Herkömmliche amorphe Silikate, sogenannte „Wassergläser“ weisen Restwassergehalte zwischen 17 und 20 Gew.-% auf, so daß der Begriff „übertrocknet“ im Rahmen dieser Anmeldung bedeutet, daß der Wassergehalt des eingesetzten Silikats unterhalb von 15 Gew.-% liegt. Bevorzugt einzusetzen sind im erfindungsgemäßen Verfahren übertrocknete amorphe Silikate, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die verzögerte Desintegration gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch allein durch die Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph“ auch „röntgenamorph“ verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 (Henkel) beschrieben. Die Silikat-Compounds können dabei beispielsweise auch andere Gerüststoffsubstanzen in Mengen unter 10 Gew.-% enthalten. Silikat/Soda/Niotsensid-Compounds werden mit besonderem Vorteil im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Das erfindungsgemäß in das Verfahren eingebrachte Wasser wird bei der Herstellung des zu verpressenden Vormisches (der teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung) auf die Silikatteilchen aufgebracht. Hierbei kann entweder reines Wasser zugegeben werden, oder aber eine wäßrige Lösung von Wirk- und Hilfsstoffen, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Das Wasser bzw. die wäßrigen Lösungen werden in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Formkörper, bei der Granulation zugegeben, besonders bevorzugt sind Mengen von 2 bis 10, insbesondere von 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht. Bevorzugt wird reines Wasser zugegeben, das keine gelösten Stoffe enthält.

Wird das Verfahren erfindungsgemäß unter Einsatz eines überdrossneten amorphen Silikats, Polyethylenglycol und Wasser durchgeführt, so erhält man stabile Tabletten, die bei der Lagerung zusätzlich nachhärten. Wird das Wasser nicht getrennt zugegeben, sondern von vornherein ein Silikat mit einem höheren Wassergehalt eingesetzt, so entstehen bei ansonsten gleicher Verfahrensweise (Preßdruck, -zeit, Temperatur) instabile Tabletten, die bei der Lagerung nicht nachhärten und äußerst geringe Bruchfestigkeiten aufweisen. Der Einsatz überdrossneter Wassergläser mit Wassergehalten unter 15 Gew.-% und die Zugabe von Wasser sind für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens essentiell.

In der zu verpressenden teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

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

Weitere geeignete Anionenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀₋₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆₋₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆₋₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Anionensiden und insbesondere mit solchen Anionensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurz-kettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise C₁₂₋₁₈-Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂₋₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆₋₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂₋₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆₋₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 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 sulfurierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfurierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Weiterhin sind 2,3-Alkylsulfate, die beispielsweise durch Anlagerung von Schwefelsäure an α -Olefine hergestellt werden können, geeignet.

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

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxy-

lierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

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

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

15 Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

25 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 das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

30 Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

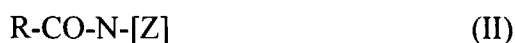
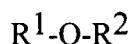
35 Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole,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

40 Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



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

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



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

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

Neben den erfindungsgemäß eingesetzten überdrockneten amorphen Silikaten können auch andere Builder- und Cobuildersubstanzen in den Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Zeolithe, Citrate und polymere Polycarboxylate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

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. 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. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. 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. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylen-diamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

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. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind 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 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 196 00 018.1.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucuronsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Dipiperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können

Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaaceryllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Ammin-Komplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die

einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine Anfangsstabilität auf, die durch Nachhärtung im Laufe der Zeit weiter steigt. Üblicherweise sind Nachhärtungszeiten von mehreren Tagen einzuhalten, wobei die Bruchfestigkeit um den Faktor 2 bis 3 steigen kann. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weisen bereits kurz nach der Herstellung hohe Bruchfestigkeiten auf, die im Verlaufe von 2 Stunden auf ca. 90 Prozent ihres Endwertes ansteigt. Eine weitere Erhöhung der Bruchfestigkeit bei der Lagerung wird nicht beobachtet. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = 2P/\pi Dt$$

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

Die Lösegeschwindigkeit bzw. das Rückstandsverhalten der Formkörper kann über mehrere Testmethoden ermittelt werden. Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit wurde ein Formkörper in einem üblichen Dosierer zu 3,5 kg trockener Wäsche in einer Waschmaschine (Miele Novotronic W 918) gegeben. Nachdem Wasser zugelaufen war, wurde der Dosierer mit der Formkörper gewogen. Anschließend wurde ein Buntwaschprogramm (40°C, 11 l Wasser, 16°d) durchgeführt. Nach 5 und 10 Minuten wurde das Waschprogramm unterbrochen und der Dosierer mit den Formkörperresten gewogen. Der Rückstand in Gew.-% des Ausgangswertes wird als Testergebnis angegeben.

Zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit in Zeiteinheiten wurde eine mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle ausgestattete online-Waschmaschine (Miele Deluxe W 717) mit 4,5 kg Füllwäsche beladen und nach Zugabe eines Formkörpers ein Waschprogramm (40°C, 17 l Wasser, 16°d) gestartet. Die Zeit bis zur Leitfähigkeitskonstanz entspricht der Zeit, die der Formkörper zur vollständigen Auflösung benötigt.

Beispiele

Durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemisches (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) wurden die Form-

EP 0 863 200 A2

körper E1 bis E5 erhalten, die durch die in Tabelle 2 genannten physikalischen Daten charakterisiert werden. Die Vergleichsbeispiele V1 bis V5 der Tabelle 2 sind der Patentliteratur entnommen. Die Vergleichsbeispiele S1 und S2 entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem erfindungsgemäßen Beispiel E3, nur wurde hier jeweils das übertriebene amorphe Silikat durch ein Wasserglas mit „normalem“ Wassergehalt von 18 Gew.-% ersetzt und die zugegebene Menge an freiem Wasser entsprechend verringert.

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]					
	E1	E2	E3	E4	E5
Alkylpolyglycosid	3,34	3,34	7,56	3,31	4,13
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkoholsulfat	3,85	3,86	-	3,77	5,21
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	15,39	15,42	-	15,07	12,32
C ₁₂₋₁₈ -Talgalkoholsulfat	-	-	14,07	-	-
Natriumsulfat	5,13	5,14	-	5,02	4,21
Natriumcitrat	14,30	18,24	11,97	14,01	16,20
Sokalan-CP5 [®]	4,33	4,32	5,40	4,25	4,20
Phosphonat	0,41	0,41	0,53	0,51	0,40
Wasserglas	11,67	9,08	18,15	11,46	12,71
soil repellent	0,97	1,00	1,00	0,95	0,97
Schauminhibitor	3,45	3,50	3,50	3,38	3,38
Protease	1,53	1,50	1,56	1,51	1,50
Tylose	0,26	0,24	0,48	0,46	0,25
opt. Aufheller	0,13	0,13	0,14	0,13	0,15
Natriumpercarbonat	17,76	17,00	17,50	17,40	16,50
TAED	7,13	7,13	7,25	7,00	6,24
Parfüm	0,26	0,30	0,25	0,25	0,20
PEG 4000	2,05	2,00	2,00	3,98	6,22
sonst. Salze	1,05	1,07	0,98	1,47	0,87
Wasser	6,99	6,33	7,66	6,07	4,34
Gesamt-Tensidgehalt	22,58	22,62	21,63	22,15	21,66
Sokalan CP5[®] ist ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer der Firma BASF					

Tabelle 2

physikalische Daten der Formkörper [Einheiten: siehe Tabelle]										
	E1	E2	E3	E4	E5	V1	V2	V3	V4	V5
Formkörperhöhe [cm]	2	2	2,7	2,3	2,4	1	2,5	2,5	2	2
Formkörper-Ø [cm]	4,4	4,4	5	5	5	4	4,5	4,5	4,5	4,5
Formkörpergewicht [g]	25	25	40	40	40	n.g.	n.g.	n.g.	50	50
Dichte [g/cm ³]	0,82	0,82	0,75	0,89	0,85	n.g.	1,24	1,39	1,25	1,40
Preßkraft [kN]	< 10	< 10	0,2	0,2	0,2	0,126	0,9	3,3	1,1	2,8
Preßdruck [N/cm ²]	< 6,6	< 6,6	10,2	10,2	10,2	10,0	56,6	207	69,2	176
Bruchfestigkeit [kPa]	44,9	35,4	28,3	67,0	57,8	28,6	7,5	19	4,5	15
Rückstand [Gew.-%]*	0	0	0	0	0	0	0	70	0	85
Auflösezeit [min]	8	5	5	3,5	4,5	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
n.g.: nicht genannt										
V1: Waschmittelformkörper mit individuell beschichteten Bestandteilen definierter Größe, Beschichtung aus Polymer (verzweigtes Polyvinylpyrrolidon) hergestellt nach der Lehre der EP-A-0 522 766										
V2, V3: Waschmittelformkörper, enthaltend ein Natriumcitrat bestimmter Löslichkeit hergestellt nach der Lehre der EP-A-0 711 827										
V4, V5: Waschmittelformkörper, enthaltend 4,8 Gew.-% PEG 4000 als Binder hergestellt nach der Lehre der EP-A-0 711 828										

*: nach 10 Minuten

Wird anstelle des über trockneten amorphen Silikats („über trocknetes Wasserglas“) ein nicht über trocknetes Wasserglas mit einem Wassergehalt von 18 Gew.-% bei entsprechend verringerter Zugabe von Wasser eingesetzt (Vergleichsbeispiele S1 und S2), so ergibt die Mischung bei Preßkräften von 200 N keine Tabletten, das heißt beim Ausstoß aus der Presse kommt es infolge von Instabilität zur Tablettenzerstörung (S1). Stabile Tabletten konnten erst bei Preßkräften von 25 kN erhalten werden (S2). Diese Tabletten zeichnen sich durch eine schlechte Löslichkeit und hohe Rückstandsbildung aus.

Tabelle 3

physikalische Daten der Formkörper [Einheiten: siehe Tabelle]							
	E1	E2	E3	E4	E5	S1	S2
Formkörperhöhe [cm]	2	2	2,7	2,3	2,4	2,7	2,7
Formkörper-Ø [cm]	4,4	4,4	5	5	5	5	5
Formkörpergewicht [g]	25	25	40	40	40	40	40
Dichte [g/cm ³]	0,82	0,82	0,75	0,89	0,85	0,75	0,88
Preßkraft [kN]	< 10	< 10	0,2	0,2	0,2	0,2	25
Preßdruck [N/cm ²]	< 6,6	< 6,6	10,2	10,2	10,2	10,2	1273
Bruchfestigkeit [kPa]	44,9	35,4	28,3	67,0	57,8	*	30
Rückstand [Gew.-%]	0	0	0	0	0	-	20
Auflösezeit [min]	8	5	5	3,5	4,5	-	17

*: Preßkraft führt nicht zur Tablettierung

Patentansprüche

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Waschmittelformkörpern, enthaltend Tenside, Gerüststoffe sowie optional weitere Waschmittelbestandteile, durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Formkörper
- 10
- a) 5 bis 20 Gew.-% eines übertrockneten amorphen Silikats,
b) 0,5 bis 10 Gew.-% Polyethylenglycol und
c) 1 bis 15 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen,
- jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung bei Temperaturen unterhalb von 30°C und Preßkräften unterhalb von 15 N/cm² verpreßt wird.
- 20
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente a) amorphe Silikate mit verzögerter Desintegration eingesetzt werden.
- 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyethylenglycol mit der mittleren Molmasse 4000 (PEG 4000) in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4 Gew.-%, eingesetzt wird.
- 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 8 Gew.-% Wasser oder wäßrige Lösungen eingesetzt werden.
- 35
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Gerüststoffsubstanzen oligo- und/oder polymere Polycarboxylate, insbesondere Citrate und/oder Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere eingesetzt werden.
- 40
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtensidgehalt der Formkörper 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise über 15 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, beträgt.
- 45
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside nichtionische und anionische Tenside eingesetzt werden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer ist, als der Anteil der nichtionischen Tenside.
- 50
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Tenside Alkylpolyglycoside (APG) eingesetzt werden.
- 55