



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 123 381 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.02.2004 Patentblatt 2004/06**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/04**, C11D 17/00,  
C11D 3/22, C11D 1/22

(21) Anmeldenummer: **99950709.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1999/007656**

(22) Anmeldetag: **12.10.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2000/023559 (27.04.2000 Gazette 2000/17)**

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER/VERPACKUNG-KOMBINATION**  
DETERGENT AND CLEANING AGENT SHAPED BODY/PACKAGING COMBINATION  
COMBINAISON EMBALLAGE/CORPS FACONNES D'AGENTS DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE

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

- **SEMRAU, Markus**  
D-24644 Timmaspe (DE)
- **BARTHEL, Wolfgang**  
D-40764 Langenfeld (DE)
- **JEBENS, Heinke**  
D-40589 Düsseldorf (DE)
- **KÜNZEL, Werner**  
D-40764 Langenfeld (DE)

(30) Priorität: **21.10.1998 DE 19848458**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.08.2001 Patentblatt 2001/33**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 634 484** **WO-A-95/04804**  
**WO-A-97/35955** **WO-A-98/40464**  
**DE-A- 2 321 693** **US-A- 4 099 912**  
**US-A- 5 431 841**

(72) Erfinder:  
• **LIETZMANN, Andreas**  
**D-44805 Bochum (DE)**

**EP 1 123 381 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 vorliegende Erfindung betrifft Tabletten, welche Alkylbenzolsulfonat(e) und Desintegrationshilfsmittel auf Cellulose-Basis enthalten und zur Gewährleistung besserer Zerfallszeiten bei gleichzeitig hohen Härten mit einem speziellen Verpackungssystem kombiniert werden. Insbesondere betrifft die Erfindung solche speziell verpackten Tabletten wie Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten, Bleichtabletten oder Wasserenthärtertabletten mit Alkylbenzolsulfonat(en) und Desintegrationshilfsmittel(n) auf Cellulose-Basis.

**[0002]** Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen in Form von Tabletten, sind im Stand der Technik lange bekannt und breit beschrieben, obwohl diese Angebotsform auf dem Markt bislang keine herausragende Bedeutung hat. Dies hat seine Ursache darin, daß die Angebotsform der Tablette neben einer Reihe von Vorteilen auch Nachteile hat, die sowohl die Herstellung und Verwendung als auch die Verbraucherakzeptanz beeinträchtigen. Die wesentlichen Vorteile von Tabletten wie der Wegfall des Abmessens der benötigten Produktmenge durch den Verbraucher, die höhere Dichte und damit der verringerte Verpackungs- und Lageraufwand und ein nicht zu unterschätzender ästhetischer Aspekt werden dabei durch Nachteile wie die Dichotomie zwischen akzeptabler Härte und genügend schneller Desintegration und Auflösung der Tabletten sowie zahlreiche technologische Schwierigkeiten bei der Herstellung und Verpackung relativiert.

**[0003]** Insbesondere die Dichotomie zwischen einem genügend harten Tabletten und einer hinreichend schnellen Zerfallszeit ist dabei ein zentrales Problem. Da hinreichend stabile, d.h. form- und bruchbeständige Tabletten nur durch verhältnismäßig hohe Preßdrücke hergestellt werden können, kommt es zu einer starken Verdichtung der Tablettenbestandteile und zu einer daraus folgenden verzögerten Desintegration der Tablette in der wäßrigen Flotte und damit zu einer zu langsamen Freisetzung der Aktivsubstanzen im Wasch- bzw.

**[0004]** Reinigungsvorgang. Die verzögerte Desintegration der Tablette hat weiterhin den Nachteil, daß sich übliche Waschmitteltabletten nicht über die Einspülkammer von Haushaltswaschmaschinen einspülen lassen, da die Tabletten nicht in hinreichend schneller Zeit in Sekundärpartikel zerfallen, die klein genug sind, um aus der Einspülkammer in die Waschtrommel eingespült zu werden.

**[0005]** Im Stand der Technik wird oftmals eine gewisse Instabilität von Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffen, insbesondere Bleichmitteln, hervorgehoben. Lösungsansätze zu dieser Problematik werden beispielsweise in der Beschichtung der kristallinen Bleichmittel, in der Zugabe von Stabilisierungsmitteln während des Herstellprozesses bzw. in einer Kombination dieser beiden Maßnahmen gesehen. Der zur Stabilisierung und/oder Beschichtung von Bleichmitteln existierende Technik befaßt sich nicht mit der Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeiten von Wasch- und Reinigungsmitteltabletten. Probleme, die die Inkorporation bestimmter Aniontenside in Wasch- und Reinigungsmitteltabletten mit sich bringt, insbesondere, wenn diese Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis enthalten, sind bislang im Stand der Technik weder gewürdigt, noch werden Lösungsansätze beschrieben.

**[0006]** Ein interessanter Ansatz, um die Stabilität von Natriumpercarbonat über längere Lagerzeiten hinweg zu gewährleisten, wird in der **EP-B-0 634 484** (Procter & Gamble) gegeben: In dieser Schrift wird die Kombination aus einer granularen Waschmittelzusammensetzung und einem Verpackungssystem beschrieben, um Aktivsauerstoff-Verluste aus dem Percarbonat zu vermeiden. Auch in dieser Schrift finden sich weder Angaben zu Waschmitteltabletten, noch wird das Problem zu hoher Zerfallszeiten bei hohen Härten erwähnt.

**[0007]** Die internationale Patentanmeldung **WO98/40464** (Unilever) beschreibt eine Kombination aus mindestens einer Tablette aus verpreßtem teilchenförmigen Waschmittel, welche mindestens 24 Stunden in einem Verpackungssystem mit einer Feuchtigkeitsdurchlässigkeitsrate von weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/24 h gelagert wird. Nach den Angaben dieser Schrift erhöht sich durch diese Kombination die Härte der Tabletten bei Lagerung, während die Auflöseseiten sich verringern. Obwohl die Zerfallszeit der Tabletten nach den Angaben dieser Schrift unter mechanischer Einwirkung (Rühren) gemessen wird, liegen alle Zerfallszeiten z.T. weit über 2 Minuten. Solche hohen Zerfallszeiten machen die in dieser Schrift offenbarten Tabletten für eine Dosierung über die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen unbrauchbar, da sie nicht hinreichend schnell zerfallen und sich somit nicht einspülen lassen. Der Einsatz von Desintegrationshilfsmitteln auf Cellulosebasis wird in dieser Schrift ebenfalls nicht erwähnt.

**[0008]** In der **US 4,099,912** (Colgate) werden Kombinationsprodukte auf Basis von Waschmitteltabletten unterschiedlicher Zusammensetzung offenbart. Die unterschiedlichen Tabletten können je nach Bedarf zu einem den jeweiligen Bedürfnissen angepaßten Wasch- oder Reinigungsmittel kombiniert werden. Angaben über die Verpackung dieser Tabletten macht diese Schrift nicht.

**[0009]** Phosphat- und chlorfreie Waschmitteltabletten sind Gegenstand der **WO95/04804** (La Marina). Die in dieser Schrift offenbarten Tabletten enthalten ebenso wenig Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis wie die in der **WO97/35955** (Kärcher) beschriebenen Reinigungsmitteltabletten auf Basis von Brausesystemen.

**[0010]** Tabletten, in welchen mikrokristalline bis faserförmige Cellulose eingesetzt wird, offenbart schließlich die **DE 2321693** (Henkel). Die faserförmige Cellulose wirkt in Abhängigkeit von der Faserlänge beispielsweise als Bindemittel und wird ohne vorherige Granulation in den Tabletten eingesetzt.

**[0011]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Vorteile des Einsatzes von Alkylbenzolsulfonaten

auch in Wasch- und Reinigungsmitteltabletten zu nutzen, welche Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis enthalten und dabei Tabletten bereitzustellen, die sich durch hohe Härten bei gleichzeitig kurzen Zerfallszeiten auszeichnen. Neben der Überwindung dieser Dichotomie zwischen Härte und Zerfallszeit sollten die Tabletten derart kurze Zerfallszeiten aufweisen, daß eine Dosierung über die Einspülkammer haushaltsüblicher Waschmaschinen problemlos und rückstandsfrei möglich ist.

**[0012]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die oben genannten Aufgaben durch das Einpacken eines oder mehrerer Alkylbenzolsulfonat- und Cellulose-haltiger Waschmitteltabletten in spezielle Verpackungssysteme lösen lassen.

**[0013]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus (einer) Waschmitteltablette(n); welche Alkylbenzolsulfonat(e) und Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in granularer, cogramulierter oder kompakterter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält/enthalten und einem die Waschmitteltablette(n) enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

**[0014]** Das Verpackungssystem der Kombination aus Waschmitteltablette(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} [g/m^2/24h]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm<sup>2</sup>, x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

**[0015]** Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m<sup>3</sup> angegeben. So ist beispielsweise 1 m<sup>3</sup> Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m<sup>3</sup> Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = (12/14,4) · 100 = 83%. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

**[0016]** Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf +/- 2% r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Waschmitteltabletten und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

**[0018]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 15 g/m<sup>2</sup>/Tag auf.

**[0019]** Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung eine oder mehrere Waschmitteltabletten. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder eine Tablette derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diese Tablette

einzelnen zu verpacken, oder die Zahl an Tabletten in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, eine 80 g schwere Tablette herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Waschmitteltabletten in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Waschmitteltabletten in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Tabletten in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

**[0020]** Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

**[0021]** Dabei kann/können die Waschmitteltablette unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Waschmitteltablette einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Waschmitteltabletten, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann - wiederum vorzugsweise sortiert - optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform der Tablette unterstreicht.

**[0022]** Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnaht oder als Beutel mit Mittelnaht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Dominighaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193*, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

**[0023]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertes Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm.

**[0024]** Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Waschmitteltablette einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Tabletten, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Tablettenoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

**[0025]** Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Waschmitteltabletten der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Tabletten ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß die Waschmitteltabletten eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

**[0026]** Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Waschmitteltablette kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Waschmitteltabletten befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Tabletten kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

**[0027]** In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Kombinationen enthält/enthalten die Waschmitteltablette(n) weitere(s) Tensid(e) und Gerüststoff(e).

**[0028]** Um den Zerfall der erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten zu erleichtern, enthalten diese ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnitt-

liche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

**[0029]** Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Waschmitteltabletten, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in der deutschen Patentanmeldung **DE 197 10 254** (Henkel) beschrieben. Solche Tabletten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Demnach ist erfindungsgemäß eine Kombination besonders bevorzugt, bei der die Waschmitteltablette(n) das Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht, enthält/enthalten.

**[0030]** Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

**[0031]** Als desintegrationsfördernde Systeme werden in Waschmitteltabletten oft auch sogenannte "Brausesysteme" eingesetzt. Üblicherweise werden in Brausesystemen oligomere Oligocarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Maleinsäure und insbesondere Citronensäure in Kombination mit Carbonaten oder Hydrogencarbonaten eingesetzt. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Waschmitteltablette allerdings keine "Brausetablette", d.h. bevorzugte Waschmitteltabletten sind frei von oligomeren Oligocarbonsäuren, insbesondere Citronensäure.

**[0032]** Technisch möglich ist auch die Beschichtung der Tablette, mit einem Coating, das die gesamte Tablette überzieht. Solche beschichteten Waschmitteltabletten können durch Aufsprühen einer Schmelze oder Lösung des Coatingmaterials auf den Tablettenkörper oder Eintauchen des Tablettenkörpers in die Schmelze oder Lösung hergestellt werden.

**[0033]** Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des Desintegrationshilfsmittels auf Cellulosebasis und des Alkylbenzolsulfonats in Kombination mit dem Verpackungssystem und optional durch den Einsatz von weiteren Desintegrationshilfsmitteln unterstützt (siehe oben), lassen sich erfindungsgemäß Waschmitteltabletten herstellen, welche bei hohen Härten in Wasser äußerst schnell in ihre Bestandteile zerfallen.

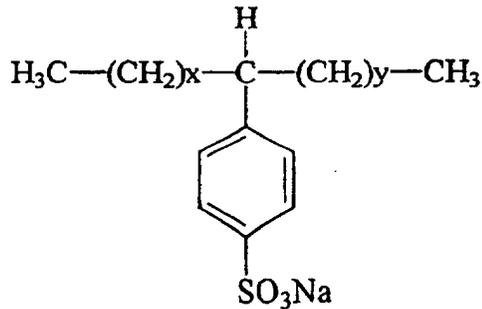
**[0034]** Zur Entfaltung der Wasch- bzw. Reinigungsleistung enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Alkylbenzolsulfonat(e). Alkylbenzolsulfonate als leistungsstarke anionische Tenside sind seit den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt. Damals wurden durch Monochlorierung von Kogasin-Fraktionen und subsequente Friedel-Crafts-Alkylierung Alkylbenzole hergestellt, die mit Oleum sulfoniert und mit Natronlauge neutralisiert wurden. Anfang der fünfziger Jahre wurde zur Herstellung von Alkylbenzolsulfonaten Propylen zu verzweigtem  $\alpha$ -Dodecylen tetramerisiert und das Produkt über eine Friedel-Crafts-Reaktion unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid oder Fluorwasserstoff zum Tetrapropylenbenzol umgesetzt, das nachfolgend sulfoniert und neutralisiert wurde. Diese ökonomische Möglichkeit der Herstellung von Tetrapropylenbenzolsulfonaten (TPS) führte zum Durchbruch dieser Tensidklasse, die nachfolgend die Seifen als Haupttensid in Wasch- und Reinigungsmitteln verdrängte.

**[0035]** Aufgrund der mangelnden biologischen Abbaubarkeit von TPS bestand die Notwendigkeit, neue Alkylbenzolsulfonate darzustellen, die sich durch ein verbessertes ökologisches Verhalten auszeichnen. Diese Erfordernisse werden von linearen Alkylbenzolsulfonaten erfüllt, welche heute die fast ausschließlich hergestellten Alkylbenzolsulfonate sind und mit dem Kurzzeichen ABS belegt werden.

**[0036]** Lineare Alkylbenzolsulfonate werden aus linearen Alkylbenzolen hergestellt, welche wiederum aus linearen Olefinen zugänglich sind. Hierzu werden großtechnisch Petroleumfraktionen mit Molekularsieben in die n-Paraffine der gewünschten Reinheit aufgetrennt und zu den n-Olefinen dehydriert, wobei sowohl  $\alpha$ - als auch i-Olefine resultieren. Die entstandenen Olefine werden dann in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Benzol zu den Alkylbenzolen umgesetzt, wobei die Wahl des Friedel-Crafts-Katalysators einen Einfluß auf die Isomerenverteilung der entstehenden linearen Alkylbenzole hat: Bei Verwendung von Aluminiumtrichlorid liegt der Gehalt der 2-Phenyl-Isomere in der Mischung mit

den 3-, 4-, 5- und anderen Isomeren bei ca. 30 Gew.-%, wird hingegen Fluorwasserstoff als Katalysator eingesetzt, läßt sich der Gehalt an 2-Phenyl-Isomer auf ca. 20 Gew.-% senken. Die Sulfonierung der linearen Alkylbenzole schließlich gelingt heute großtechnisch mit Oleum, Schwefelsäure oder gasförmigem Schwefeltrioxid, wobei letzteres die weitaus größte Bedeutung hat. Zur Sulfonierung werden spezielle Film- oder Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die als Produkt eine 97 Gew.-%ige Alkylbenzolsulfonsäure (ABSS) liefern, die so vermarktet oder mit NaOH zu wäßrigen ABS-Pasten mit Aktivsubstanzgehalten um die 60 Gew.-% neutralisiert wird, welche dann in den Handel gelangen.

**[0037]** Durch Wahl des Neutralisationsmittels lassen sich aus den ABSS die unterschiedlichsten Salze, d.h. Alkylbenzolsulfonate, gewinnen. Aus Gründen der Ökonomie ist es hierbei bevorzugt, die Alkalimetallsalze und unter diesen bevorzugt die Natriumsalze der ABSS herzustellen und einzusetzen. Diese lassen sich durch die allgemeine Formel I beschreiben:



(I),

in der die Summe aus x und y üblicherweise zwischen 5 und 13 liegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Kombinationen bevorzugt, in denen die Waschmitteltabletten die Alkalimetall-, vorzugsweise Natriumsalze, von C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren enthalten, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen.

**[0038]** Weiterhin bevorzugt ist es, in den erfindungsgemäßen Kombinationen Alkylbenzolsulfonate zu verwenden, deren Alkylbenzole nach dem HF-Verfahren hergestellt wurden, so daß Kombinationen bevorzugt sind, bei denen die Alkylbenzolsulfonat-Compounds die Alkalimetall-, vorzugsweise Natriumsalze, von C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren enthalten, welche einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkylbenzolsulfonsäure, aufweisen.

**[0039]** In den erfindungsgemäßen Kombinationen enthält/enthalten die Waschmitteltablette(n) die Alkylbenzolsulfonate in Mengen vorzugsweise von 0,5 bis 30 Gew.-%, sehr bevorzugt von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht.

**[0040]** Neben den Alkylbenzolsulfonaten können die Waschmitteltabletten in den erfindungsgemäßen Kombination weitere grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) enthalten, die vorzugsweise aus den Gruppen der anionischen und/oder nichtionischen Tenside stammen. Der Gesamttensidgehalt der Tabletten liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Tablettengewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

**[0041]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei beispielsweise auch Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-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 C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0042]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0043]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Wei-

terhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0044]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-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.

**[0045]** Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobemsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0046]** 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.

**[0047]** 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.

**[0048]** 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 C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-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.

**[0049]** Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> 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.

**[0050]** 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 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.

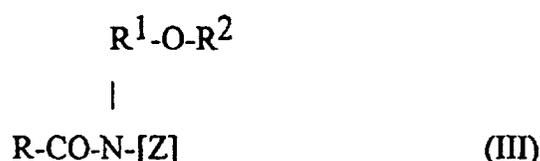
**[0051]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0052]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> 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.

**[0053]** Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-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.

**[0054]** [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0055]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Kombinationen bevorzugt, in denen die Waschmitteltabletten anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

**[0056]** So sind beispielsweise Kombinationen besonders bevorzugt, bei denen in den Waschmitteltabletten das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt.

**[0057]** Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Waschmitteltabletten oder in der gesamten Tablette, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Tablette frei von nichtionischen Tensiden ist.

**[0058]** Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder der gesamten Tablette, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Waschmitteltabletten bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Tablette Alkylpolyglycoside enthält.

**[0059]** Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Waschmitteltabletten resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Waschmitteltabletten denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Tablette frei von anionischen Tensiden ist.

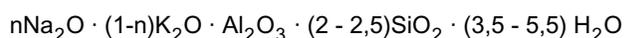
**[0060]** In den Waschmitteltabletten der erfindungsgemäßen Kombination können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

**[0061]** Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · H<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte

Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das

in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.  
**[0062]** Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" 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** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0063]** Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

**[0064]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

**[0065]** Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

**[0066]** Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04  $\text{gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

**[0067]** Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066  $\text{gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung

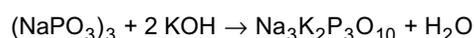
von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $K_2HPO_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

**[0068]** Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $Na_3PO_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62\text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20%  $P_2O_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40%  $P_2O_5$ ) eine Dichte von  $2,536\text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $K_3PO_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56\text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

**[0069]** Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $Na_4P_2O_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534\text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836\text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $Na_4P_2O_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $K_4P_2O_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33\text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

**[0070]** Durch Kondensation des  $NaH_2PO_4$  bzw. des  $KH_2PO_4$  entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

**[0071]** Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $Na_5P_3O_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6\text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$  mit  $n=3$ . In  $100\text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17\text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20\text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32\text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $K_5P_3O_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50\text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ( $>23\%$   $P_2O_5$ ,  $25\%$   $K_2O$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



**[0072]** Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

**[0073]** Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

**[0074]** Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0075]** 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, Bernsteinsäu-

re, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

**[0076]** Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

**[0077]** Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0078]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0079]** Geeignet sind weiterhin copolymerer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

**[0080]** Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

**[0081]** Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

**[0082]** Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0083]** 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.

**[0084]** 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 **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0085]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0086]** Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

**[0087]** 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 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0088]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder

Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0089]** 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 95/20029** beschrieben.

**[0090]** Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

**[0091]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

**[0092]** Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

**[0093]** Außer dem/den Alkylbenzolsulfonat(en), dem/den Desintegrationshilfsmittel(n) auf Cellulosebasis und den optional einzusetzenden weiteren Tensiden und Gerüststoffen können die Waschmitteltabletten in den erfindungsgemäßen Kombinationen weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

**[0094]** Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperocyclohexandisäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-antiperocapronsäure) können eingesetzt werden.

**[0095]** Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

**[0096]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Kombinationen sind verpackte Waschmitteltabletten, die sich für das Waschen farbiger Textilien eignen und kein Bleichmittel enthalten. Eine besonders bevorzugte Kombination ist daher dadurch gekennzeichnet, daß die Waschmitteltablette(n) frei von Bleichmittel(n) ist/sind.

**[0097]** Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetracetyl-ethylendiamin (TAED),

acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (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 und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

**[0098]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

**[0099]** Es ist - ähnlich wie bei den Bleichmitteln - bevorzugt, wenn die Tabletten in den erfindungsgemäßen Kombinationen frei von Bleichaktivator(en) sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Kombinationen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Waschmitteltabelle(n) frei von Bleichaktivator(en) ist/sind.

**[0100]** Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

**[0101]** Bevorzugt für den Einsatz in den Waschmitteltabletten der erfindungsgemäßen Kombination sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosfarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

**[0102]** Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

**[0103]** Die Tabletten können optische Aufheller vom Typ der 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. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Tablette, eingesetzt, sofern ihr Einsatz gewünscht wird. In bevorzugten Kombinationen sind die verpackten Waschmitteltabletten allerdings frei von optischen Aufhellern, so daß bevorzugte Kombinationen dadurch gekennzeichnet sind, daß die Waschmitteltabelle(n) frei von optischen Aufhellern ist/sind.

**[0104]** Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylme-

thylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxycetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\infty$ -Iso-methylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0105]** Üblicherweise liegt der Gehalt der Waschmitteltabletten in den erfindungsgemäßen Kombinationen an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

**[0106]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den Tabletten der erfindungsgemäßen Kombinationen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

**[0107]** Zusätzlich können die Waschmitteltabletten auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus 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.

**[0108]** Der Einsatz von Farbübertragungsinhibitoren ist in den verpackten Waschmitteltabletten der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Farbübertragungsinhibitoren haben die Aufgabe, eventuell aus farbigen Textilien herausgelöste Farbstoffe aus der Waschlösung aufzufiltern bzw. sie in der Lösung suspendiert zu halten und so ein Wiederaufziehen auf die Faser zu verhindern. Als Farbübertragungsinhibitoren haben sich insbesondere Polymere bewährt, wobei dem Polyvinylpyrrolidon (PVP) eine herausragende Bedeutung zukommt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Kombinationen sind dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Waschmitteltabletten zusätzlich Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon, in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht, enthalten.

Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tabletten geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindetet. Im einfachsten Fall der Tablettenherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettierung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird. Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten geht daher von pulverförmigen Komponenten ("Primärteilchen") aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundärpartikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann

mit einzelnen pulverförmigen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt.

**[0109]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Waschmitteltabletten werden durch Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs aus mindestens einem tensidhaltigen Granulat und mindestens einer nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponente erhalten. Die tensidhaltigen Granulate können dabei über übliche Granulierverfahren wie Mischer- und Tellergranulation, Wirbelschichtgranulation, Extrusion, Pelletierung oder Kompaktierung hergestellt werden. Es ist dabei für die späteren Waschmitteltabletten von Vorteil, wenn das zu verpressende Vorgemisch ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere oberhalb von 700 g/l, aufweist. Ein weiterer Vorteil kann aus einer engeren Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Tensidgranulate resultieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Waschmitteltabletten bevorzugt, bei denen die Granulate Teilchengrößen zwischen 10 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 100 und 2000 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm aufweisen.

**[0110]** Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemischs zu Waschmitteltabletten kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepudert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemischs (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Waschmitteltabletten von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik altbekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silikate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "abgepudert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

**[0111]** Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

**[0112]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Waschmitteltabletten bevorzugt, die aus einem teilchenförmigen Vorgemisch bestehen, das granulare Komponenten und nachträglich zugemischte pulverförmige Stoffe enthält, wobei die bzw. eine der nachträglich zugemischten pulverförmigen Komponenten ein Zeolith vom Faujasit-Typ mit Teilchengrößen unterhalb 100µm, vorzugsweise unterhalb 10µm und insbesondere unterhalb 5µm ist und mindestens 0,2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-% und insbesondere mehr als 1 Gew.-% des zu verpressenden Vorgemischs ausmacht.

**[0113]** Die feinteiligen Aufbereitungskomponenten mit den obengenannten Teilchengrößen können dabei dem zu verpressenden Vorgemisch trocken zugemischt werden. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, sie durch Zugabe geringer Mengen flüssiger Stoffe an die Oberfläche der gröberen Teilchen "anzukleben". Diese Abpuderungsverfahren sind im Stand der Technik breit beschrieben und dem Fachmann geläufig. Als flüssige Komponenten, die sich zur Haftvermittlung der Abpuderungsmittel eignen, können beispielsweise nichtionischen Tenside oder wäßrige Lösungen von Tensiden oder anderen Wasch- und Reinigungsmittelinhaltstoffen eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als flüssigen Haftvermittler zwischen feinteiligem Abpuderungsmittel und den grobkörnigen Teilchen Parfüm einzusetzen.

**[0114]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tabletten werden die Vorgemische in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

**[0115]** Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfachoder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

**[0116]** Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizen-tisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizen-tisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizen-tisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den

Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vormisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vormisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

**[0117]** Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Tabletten werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kemschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Tabletten pro Stunde.

**[0118]** Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

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

**[0119]** Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Stoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

**[0120]** Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgerührt werden.

**[0121]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

**[0122]** Die Tabletten können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei sie immer aus mehreren Phasen, d.h. Schichten, Einschlüssen oder Kernen und Ringen bestehen. 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.

**[0123]** 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.

**[0124]** Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Tabletten ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Tabletten ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmitteltabletten über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

**[0125]** Ein weiterer bevorzugter mehrphasiger Tabletten, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelförmige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Mehrphasen-Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Tablettenwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längs-seits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden. Hier bietet es sich aus optischen Gründen an, die Dreiecksbasis, die die einzelnen Segmente miteinander verbindet, als eine Phase auszubilden, während die Dreiecksspitze die zweite Phase bildet. Eine unterschiedliche Anfärbung beider Phasen ist in dieser Ausführungsform besonders reizvoll.

**[0126]** Neben dem Schichtaufbau können mehrphasige Tabletten auch in Form von Ringkern-Tabletten, Kernmantel-tabletten oder sogenannten "bulleye"-Tabletten hergestellt werden. Eine Übersicht über solche Ausführungsformen mehrphasiger Tabletten ist in der EP 055 100 (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Tabletten von der einfachen Mehrphasentablette bis hin zu komplizierten mehrschichtigen Systemen mit Einlagen.

**[0127]** Nach dem Verpressen weisen die Waschmitteltabletten eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Tabletten kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

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

**[0128]** Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Tabletten ausgeübten Druck führt, der den Bruch der Tablette verursacht, D ist der Tabletten-durchmesser in Meter und t ist die Höhe der Tablette.

**Beispiele:**

**[0129]** Zur Herstellung Alkylbenzolsulfonat- und Cellulose-haltiger Waschmittel tabletten wurde ein Tensidgranulat mit weiteren Aufbereitungskomponenten vermischt und auf einer Exzenter-Tablettenpresse zu Tabletten verpreßt. Die Zusammensetzung des Tensidgranulats ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben, die Zusammensetzung des zu verpressenden Vorgemischs (und damit die Zusammensetzung der Tabletten) findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 1:

Tensidgranulat [Gew.-%]	
C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	19,4
C <sub>12-18</sub> -Fettalkoholsulfat	5,2
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	4,8
C <sub>12-16</sub> -Alkyl-1,4-glycosid	1,0
Seife	1,6
Natriumcarbonat	17,2
Natriumsilikat	5,6
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	28,5
Na-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	0,8

## EP 1 123 381 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Tensidgranulat [Gew.-%]	
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,6
Wasser, Salze	Rest

Tabelle 2:

Vorgemisch [Gew.-%]	
Tensidgranulat	87,3
Schauminhibitor	3,5
Enzyme	1,7
Parfüm	0,5
Zeolith A (Wessalith® P, Degussa)	1,0
Cellulose	5,0

**[0130]** Die tablettierfähigen Vorgemische wurden in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt. Dabei wurde der Preßdruck so eingestellt, daß jeweils drei Serien von Tabletten erhalten wurden (E, E', E" und V, V', V"), die sich in ihrer Härte unterscheiden. Die erfindungsgemäßen Waschmittletabletten E wurden nach der Herstellung zu einer erfindungsgemäßen Kombination verpackt, indem je zwei Tabletten in ein flow pack aus Laminatfolie (aluminiumbedampfte Folie, Dicke: 35 µm, Wasserdampfdurchlässigkeit 1 g/m<sup>2</sup>/24 h) eingepackt wurden; die Vergleichsbeispiele V wurden offen gelagert. Von allen Tablettenserien wurde vor dem Verpacken die Härte und die Zerfallszeit gemessen. Beide Tabletten (erfindungsgemäße Kombination E und Vergleichs-Tablette V wurden 14 Tage in einer Klimazelle bei 23°C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit (Prüfbedingungen nach DIN 53122) gelagert, wonach erneut die Härten und Zerfallszeiten bestimmt wurden. Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

**[0131]** Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall gemessen. Zur Bestimmung der Einspülbarkeit wurden 3 Tabletten in die Einspülkammer einer haushaltsüblichen Waschmaschine gelegt (AEG Öko Lavärnat) und ein 40°C-Programm ohne Vorwäsche gestartet. Nach Beendigung des Einspülvorgangs wurden die in der Einspülkammer befindlichen Reste getrocknet und gewogen. Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3:

Waschmittletabletten [physikalische Daten]							
Tablette		E	E'	E"	V	V'	V"
vor Lagerung	Tablettenhärte [N]	39	49	62	39	49	62
	Tablettenzerfall [s]	14	26	49	14	26	58
	Einspülbarkeit (Rest) [g]	6	4	8	6	4	8
nach Lagerung	Tablettenhärte [N]	45	54	62	35	46	53
	Tablettenzerfall [s]	14	30	59	> 60	> 60	> 60
	Einspülbarkeit (Rest) [g]	6	6	5	58	92	105

**[0132]** Tabelle 3 zeigt eindrucksvoll, daß sich die Härten und Zerfallszeiten der Waschmittletabletten in den erfindungsgemäßen Kombinationen nur geringfügig ändern, während die Tabletten des Vergleichsbeispiels V unakzeptabel nachhärten und äußerst schlecht bzw. nicht mehr zerfallen.

## Patentansprüche

- 5 1. Kombination aus (einer) Waschmitteltabelle(n); welche Alkylbenzolsulfonat(e) und Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält/enthalten und einem die Waschmitteltabelle(n) enthaltenden Verpackungssystem, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.
- 10 2. Kombination nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,5 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 15 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist.
- 15 3. Kombination nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.
- 20 4. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie besteht.
- 25 5. Kombination nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminiertes Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, vorzugsweise von 20 bis 100 µm und insbesondere von 25 bis 50 µm besteht.
- 30 6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.
- 35 7. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) weitere (s) Tensid(e) und Gerüststoff(e) enthält/enthalten.
- 40 8. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) das Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis in granularer, cogramulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht enthält/enthalten.
- 45 9. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) frei von Bleichmittel(n) ist/sind.
- 50 10. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) frei von Bleichaktivator(en) ist/sind.
- 55 11. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) frei von optischen Aufhellern ist/sind.
12. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) zusätzlich Farbübetrugungsinhibitoren, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon, in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tabletten-gewicht, enthält/enthalten.
13. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) die Alkalimetall-, vorzugsweise Natriumsalze, von C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkybenzolsulfonsäuren enthält/enthalten, die sich von Alkylbenzolen ableiten, welche einen Tetralingehalt unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Alkylbenzol, aufweisen.
14. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) die Alkalimetall-, vorzugsweise Natriumsalze, von C<sub>8-16</sub>-, vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkybenzolsulfonsäuren enthält/enthalten, welche einen Gehalt an 2-Phenyl-Isomer unter 22 Gew.-%, bezogen auf die Alkybenzolsulfonsäure, aufweisen.
15. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschmitteltabelle(n) die Alkybenzolsulfonate in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt

von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Tablettengewicht, enthält/enthalten.

5 **Claims**

1. Combination of (a) laundry detergent tablet(s), comprising alkylbenzenesulphonate(s) and cellulose-based disintegration assistant in granular, cogranulated or compacted form, in amounts of from 0.5 to 10% by weight, and of a packaging system comprising the laundry detergent tablet(s), **characterized in that** the packaging system has a moisture vapour permeability rate of from 0.1 g/m<sup>2</sup>/day to less than 20 g/m<sup>2</sup>/day when stored at 23°C and a relative equilibrium humidity of 85%.  
10
2. Combination according to Claim 1, **characterized in that** the packaging system has a moisture vapour permeability rate of from 0.5 g/m<sup>2</sup>/day to less than 15 g/m<sup>2</sup>/day.  
15
3. Combination according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) has/have a relative equilibrium humidity of less than 30% at 35°C.
4. Combination according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the packaging system is composed of a bag or pouch of single-ply or laminated paper and/or polymeric film.  
20
5. Combination according to Claim 4, **characterized in that** the packaging system is composed of a bag or pouch of single-ply or laminated polymeric film having a thickness of from 10 to 200 µm, preferably from 20 to 100 µm and in particular from 25 to 50 µm.  
25
6. Combination according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the packaging system does not comprise cartons made of wax-coated paper.
7. Combination according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) comprises/comprise further surfactant(s) and builder(s).  
30
8. Combination according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) comprises/comprise the cellulose-based disintegration assistant in granular, cogranulated or compacted form in amounts of from 3 to 7% by weight and in particular from 4 to 6% by weight, based in each case on the tablet weight.  
35
9. Combination according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) is/are free from bleach(es).
10. Combination according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) is/are free from bleach activator(s).  
40
11. Combination according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) is/are free from optical brightener.
12. Combination according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) further comprises/comprise colour transfer inhibitors, preferably polyvinylpyrrolidone, in amounts of from 0.1 to 2.0% by weight, preferably from 0.2 to 1.5% by weight and in particular from 0.5 to 1.0% by weight, based in each case on the tablet weight.  
45
13. Combination according to one of Claims 1 to 12, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) comprises/comprise the alkali metal salts, preferably sodium salts, of C<sub>8-16</sub>, preferably C<sub>9-13</sub>, alkylbenzenesulphonic acids deriving from alkylbenzenes having a tetralin content below 5% by weight, based on the alkylbenzene.  
50
14. Combination according to one of Claims 1 to 13, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) comprises/comprise the alkali metal salts, preferably sodium salts, of C<sub>8-16</sub>, preferably C<sub>9-13</sub>, alkylbenzenesulphonic acids having a 2-phenyl isomer content below 22% by weight, based on the alkylbenzenesulphonic acid.  
55
15. Combination according to one of Claims 1 to 14, **characterized in that** the laundry detergent tablet(s) comprises/

comprise the alkylbenzenesulphonates in amounts of from 0.5 to 30% by weight, preferably from 1 to 25% by weight, more preferably from 2 to 20% by weight and in particular from 5 to 15% by weight, based in each case on the tablet weight.

5

## Revendications

- 10 1. Combinaison d'un ou de plusieurs comprimés d'agent(s) de lavage, contenant un ou des alkylbenzènesulfonates et des adjuvants de désintégration à base de cellulose sous forme granulée, co-granulée ou compactée, en des quantités de 0,5 à 10% en poids et d'un système d'emballage contenant le ou les comprimés d'agent(s) de lavage, **caractérisée en ce que** le système d'emballage présente un taux de perméabilité à la vapeur d'eau de 0,1 g/m<sup>2</sup>/jour jusqu'à moins de 20 g/m<sup>2</sup>/jour lorsque le système d'emballage est entreposé à 23°C et à une humidité relative d'équilibre de 85%.
- 15 2. Combinaison selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le système d'emballage présente un taux de perméabilité à la vapeur d'eau de 0,5 g/m<sup>2</sup>/jour jusqu'à moins de 15 g/m<sup>2</sup>/jour.
- 20 3. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage présentent une humidité relative d'équilibre inférieure à 30% à 35°C.
- 25 4. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le système d'emballage est constitué d'un sac ou d'un sachet, en papier et/ou en une feuille de matériau synthétique, monocouche ou stratifié.
- 30 5. Combinaison selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** le système d'emballage est constitué d'un sac ou d'un sachet en une feuille de matériau synthétique monocouche ou stratifiée présentant une épaisseur de 10 à 200 µm, de préférence de 20 à 100 µm et en particulier de 25 à 50 µm.
- 35 6. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le système d'emballage ne comprend pas de carton en papier revêtu de cire.
- 40 7. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent un autre ou des autres agents tensioactifs et adjuvants.
- 45 8. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent l'adjuvant de désintégration à base de cellulose sous forme granulée, co-granulée ou compactée en des quantités de 3 à 7% en poids, en particulier de 4 à 6% en poids, à chaque fois par rapport au poids du comprimé.
- 50 9. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage sont exempts d'agent(s) de blanchiment.
- 55 10. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage sont exempts d'activateur(s) de blanchiment.
11. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage sont exempts d'azurants optiques.
12. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent en outre des inhibiteurs de transfert de couleur, de préférence de la polyvinylpyrrolidone, en des quantités de 0,1 à 2,0% en poids, de préférence de 0,2 à 1,5% en poids et en particulier de 0,5 à 1,0% en poids, à chaque fois par rapport au poids du comprimé.
13. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent des sels de métal alcalin, de préférence les sels sodiques, d'acides (alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>16</sub>)benzènesulfoniques, de préférence d'acides (alkyle en C<sub>9</sub> à C<sub>13</sub>)benzènesulfoniques, qui sont dérivés d'alkylbenzènes qui présentent une teneur en tétraline inférieure à 5% en poids par rapport à l'alkylbenzène.

## EP 1 123 381 B1

14. Combinaison selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent des sels de métal alcalin, de préférence les sels sodiques, d'acides (alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>16</sub>)benzènesulfoniques, de préférence d'acides (alkyle en C<sub>9</sub> à C<sub>13</sub>)benzènesulfoniques, qui présentent une teneur en isomère 2-phényle inférieure à 22% en poids par rapport aux acides alkylbenzènesulfoniques.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

15. Combinaisons selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** le ou les comprimés d'agent(s) de lavage contiennent les alkylbenzènesulfonates en des quantités de 0,5 à 30% en poids, de préférence de 1 à 25% en poids, de manière particulièrement préférée de 2 à 20% en poids et en particulier de 5 à 15% en poids, à chaque fois par rapport au poids du comprimé.