

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 85105496.5

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/39, C 11 D 17/00**

㉔ Anmeldetag: 06.05.85

③① Priorität: 14.05.84 DE 3417820

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 12.02.86
Patentblatt 86/7

⑦② Erfinder: **Kruse, Hans, Am Hallenbad 44,**
D-4052 Korschenbroich (DE)
Erfinder: **Köster, Klaus, Dr., Kurt-Schumacher-Strasse 1,**
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr., Landstrasse 18,**
D-5657 Haan (DE)
Erfinder: **Wilsberg, Heinz-Manfred,**
Bernhard-Falk-Strasse 7, D-5000 Köln 60 (DE)
Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr., Schubertweg 1, D-5657 Haan**
(DE)

③④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform.**

⑤⑦ Ein pulverförmiger Aktivator für Perverbindungen wird zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert. Das so erhaltene Granulat wird mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprüht. Das auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% getrocknete Granulat wird dann nach Zugabe eines Tablettensprengmittels unter speziellen Bedingungen zu Tabletten mit besonderen Eigenschaften verpreßt. Die Tabletten bewirken bei Zusatz zu einer Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, eine verbesserte Entfernung von fettigen/öligen, Pigment- und bleichbaren Verschmutzungen.

EP 0 170 791 A1

4000 Düsseldorf, den 11.05.1984
Henkelstraße 67

0170791

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Ms/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g
D 7047 EP

"Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in
Tablettenform"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
5 stellung eines Waschzusatzes mit Wirkstoffen zur Ver-
besserung der Auswaschbarkeit von bleichbaren Anschmut-
zungen, von fett- oder ölantigen Anschmutzungen und von
Pigmentverschmutzungen, wobei der Waschzusatz bei der
Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form
10 einer Tablette erhalten wird.

Tablettenförmige Waschzusätze sind seit langem bekannt.
Als Wirkstoffe enthalten die Waschzusatz-Tabletten häufig
allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen und
15 üblichen Tablettierungshilfsmitteln einen Bleichaktiva-
tor für Perverbindungen. Ein solches Produkt ist bei-
spielsweise in der DE-OS 22 63 939 beschrieben. Bleichak-
tivatoren bewirken im Zusammenspiel mit den in den moder-
nen Universalwaschmitteln normalerweise vorhandenen Per-
20 verbindungen eine verbesserte Entfernung von bleichbaren
Flecken. Die Waschmittel enthalten zwar in der Regel ne-
ben Perverbindungen auch Bleichaktivatoren; bei der Lage-
rung der Waschmittel, die gleichzeitig Perverbindungen
und Aktivatoren enthalten, treten aber häufig dadurch
25 Schwierigkeiten auf, daß der Bleichaktivator vorzeitig
auf die Perverbindungen einwirkt und es so zu einem

...

Wirkungsverlust der Perverbindungen kommen kann. Bei der Wäsche von stark verschmutzter Kleidung, wie beispielsweise Berufskleidung, wird außer auf eine einwandfreie Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen auch auf die
5 Entfernung von fett- oder öllartigen Verschmutzungen und von Pigmentverschmutzungen Wert gelegt. Zur Verbesserung der Entfernung der genannten Schmutzarten sind daher auch Waschzusätze beschrieben worden, die außer einem Bleich-aktivator zusätzlich nichtionische Tenside, bestimmte
10 quartäre Ammoniumverbindungen zur Waschkraftverstärkung und gegebenenfalls organische Phosphonsäurederivate enthalten (siehe DE-OS 28 57 153). Die zuletzt genannte Patentanmeldung betrifft Waschzusätze, bei denen die genannte Wirkstoffkombination auf einem flexiblen Träger
15 aufgetragen ist. Der mit Wirkstoffen beladene Träger wird beim Waschen der Wäsche mit in die Waschmaschine gegeben, wo er im Laufe des Waschvorganges seine Wirkung entfaltet. Nach Beendigung des Waschvorganges verbleibt der flexible Träger für die Wirkstoffe in der Wäsche und muß
20 aus dieser aussortiert werden.

Tablettenförmige Waschzusätze sind häufig empfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung oder sie lösen sich nicht schnell genug oder nur unvollständig auf, wenn man
25 die Tablettenzusammensetzung und -herstellung so wählt, daß die Tabletten mechanisch ausreichend stabil sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und
30 übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, bereitzustellen. Der erfindungsgemäße Waschzusatz soll die Wirkstoffe in aufeinander abgestimmten Mengenverhältnissen und in der auf das Fassungsvermögen

...

einer Waschmaschine abgestimmten Menge enthalten und nach dem Waschen nicht aus der Wäsche aussortiert werden müssen. Der Waschzusatz soll zudem so stabil sein, daß man ihn bequem handhaben kann; er muß sich außerdem in
5 der Waschflotte rasch und vollständig auflösen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der
10 quartären Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate bzw. Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe, mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem pulverförmigen
15 Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprüht, anschließend das Granulat auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettensprengmittels Tabletten, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt wird, daß die Ta-
20 bletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigernden Wirkstoffen aufweisen und die Tabletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tabletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt. Durch die erfindungsge-
25 mäßigen Verfahrensmerkmale wird gewährleistet, daß die Tablette einerseits eine Stabilität aufweist, die verhindert, daß die Tablette vor dem Gebrauch in der Waschmaschine zerfällt. Andererseits weisen erfindungsgemäß hergestellte Waschzusätze in der Waschmaschine eine aus-
30 reichende Auflösbarkeit auf. Die Verfahrensmaßnahmen bewirken außerdem, daß man Tabletten erhält, die auch in der feuchten Luft einer Waschküche eine einwandfreie Lagerung über längere Zeit gewährleisten. Durch das Bepudern und das Besprühen des Granulats mit einem flüssigen
35 Bindemittel wird außerdem bewirkt, daß die Oberfläche des die Wirkstoffe enthaltenden Granulats weitgehend oder vollständig abgedeckt ist.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Waschzusatzes stellt man zunächst ein die Wirkstoffe enthaltendes Granulat her, das gegebenenfalls zusätzlich ein wasserlösliches oder wasserunlösliches pulveriges Trägermaterial für
5 die flüssigen oder pastösen Wirkstoffbestandteile und gegebenenfalls ein Granulat-Sprengmittel enthält. Dieses Granulat enthält also bereits alle Wirkstoffe und darüber hinaus noch Hilfsmittel, die der sicheren Herstellung und Handhabung dienen.

10

Die Herstellung des Granulats kann nach bekannten Granulativverfahren erfolgen, beispielsweise in einem Mischer oder in der Wirbelschicht. Bewährt hat sich ein Mischer der Fa. Lödige, Paderborn, Bundesrepublik Deutschland. In
15 einem solchen Mischer sprüht man vorzugsweise die flüssigen bzw. gelösten bzw. durch Erwärmen verflüssigten Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf die pulverförmigen Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf. Es bildet sich dabei ein Granulat aus, das alle Wirkstoffe, auf die später näher eingegangen wird, und einige Hilfsstoffe, wie z. B. Trägerstoffe für flüssige Bestandteile und/oder 1 bis 5 Gew.-% eines Granulat-Sprengmittels, bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht, enthält. Die Zugabe eines Granulat-Sprengmittels bewirkt einen schnelleren Zerfall des Granulat-
20 Kornes in der Waschflotte und ist daher bevorzugt. In vielen Fällen ist ein Nachmischen von bis zu 30 Sekunden Dauer nach der Granulatbildung zweckmäßig; längeres Nachmischen als maximal 30 Sekunden führt häufig zu breiigen Produkten. Das fertige Granulat, das keine oder nur geringe Mengen an staubfeinen Anteilen enthalten sollte,
30 bestäubt man dann mit einem feinteiligen inerten Material und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel, beispielsweise hochdisperse Kieselsäure und/oder Stärke, z. B. Kartoffelstärke und sprüht dann ein flüssiges Bindemittel, beispielsweise eine Zuckerlösung, auf. Dadurch
35

umhüllt man das Wirkstoffgranulat mit einer nach dem Trocknen weitgehend oder vollständig geschlossenen Schutzschicht aus Bindemittel und Zucker. Das Trocknen des so behandelten Granulats auf einen Wassergehalt von
5 höchstens 6 Gew.-% ist erforderlich, um das Granulat gut rieselfähig, d. h., einwandfrei den Preßwerkzeugen zuführbar zu machen. Das Trocknen ist ferner erforderlich um ein Verkleben an den Tabletten-Preßwerkzeugen zu verhindern, ferner um auch nach der Lagerung gutlösliche
10 Tabletten zu erhalten. Zweckmäßigerweise trocknet man beispielsweise in der Wirbelschicht bei maximal 90 °C Lufttemperatur. Nun erfolgt die Zugabe eines Tabletten-sprengmittels zu dem getrockneten Granulat, wobei sich Kombinationen von zwei verschiedenen Tabletten-sprengmit-
15 teln besonders bewährt haben. Die Zugabe eines Tabletten-sprengmittels bewirkt einen schnellen Zerfall der Tablette in das Granulat, wenn die Tablette in Kontakt mit der Waschflotte kommt. Nach dem Abmischen mit Tabletten-sprengmittel erfolgt das Verpressen zu Tabletten. Die
20 Preßwerkzeuge sind zweckmäßigerweise poliert, um ein Verkleben zu verhindern. Vorteilhaft ist aber die Verwendung von Preßwerkzeugen, die mit einer Antihafschicht beschichtet sind. Die Preßbedingungen und die Zusammensetzung der Tabletten gewährleisten die mechanische Sta-
25 bilität einerseits und den raschen Zerfall der Tabletten bei der Anwendung andererseits.

An Wirkstoffen enthält das Verfahrensprodukt ein Gemisch aus wenigstens einem Aktivator für Perverbindungen, we-
30 nigstens einem C₁₂- bis C₁₈-Alkoholethoxylat, wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C₁- bis C₄-Alkylresten, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
35 eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, β -Aminoalkyl- oder -alkenylpropionsäure-Natriumsalz der

- Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe, das man gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure granuliert. Die Herstellung eines Granulats mit den genannten Wirkstoffen ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.
- 10 Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetylglykoluril oder Pentaacetylglucose oder insbesondere Tetraacetylethyldiamin. In Verbindung mit Perverbindungen
- 15 der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Textilverschmutzungen.
- 20 Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxoalkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugsweise
- 25 se 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol enthalten. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaumdämpfungsmittel sind beispielsweise die bekannten Silikonöle. Durch den Gehalt der erfindungsgemäßen Waschzusätze an nichtionischen Tensiden wird vor allem die Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmutzungen beim Waschen gefördert.
- 30

Der Verbesserung der Entfernung von Pigmentverschmutzungen aus Textilien dient der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise an quartären Ammoniumverbindungen und/

5 oder primären Fettaminen und/oder den Verbindungen der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$; Geeignete quartäre Ammoniumverbindungen enthalten als langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im

10 übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die

15 quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist

20 daher ebenfalls bevorzugt. Anstelle oder gemeinsam mit der quartären Ammoniumverbindung und dem Fettaminderivat kann auch eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Verbindung, in der

25 R ein Kokosalkylrest ist.

Zur Komplexierung von störenden Schwermetallionen enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise geringe Mengen von Chelatbildnern. Besonders geeignet haben sich hierfür

30 wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäure aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbon-

35

säure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

- 5 Aus den genannten Wirkstoffen stellt man das Granulat her, indem man auf die Feststoffe, d. h. auf den Bleichaktivator und die quartäre Ammoniumverbindung, denen man gegebenenfalls als pulveriges Trägermaterial für die flüssigen oder pastösen Wirkstoffe beispielsweise hoch-
- 10 disperse Kieselsäure und Granulatsprengmittel zugemischt hat, die flüssigen bzw. verflüssigten oder gelösten Wirkstoffe, d. h. das nichtionische Tensid und gegebenenfalls den in Wasser gelösten Schwermetallkomplexbildnern aufsprüht. Ein als Granulatbestandteil geeignetes Sprengmit-
- 15 tel ist beispielsweise quellfähiges Magnesiumaluminiumsilikat.

- Der Gehalt des Granulats an Sprengmittel liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% und an Trägermaterial
- 20 im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht.

- Um beim Verpressen Tabletten mit der erforderlichen Bruchfestigkeit zu erhalten und um einen Austritt des
- 25 nichtionischen Tensids und gegebenenfalls der übrigen Wirkstoffe aus dem Granulatkorn beim Verpressen zu verhindern, überzieht man die Granulatkörner mit einer Schutzschicht. Man bestäubt hierzu das Granulat mit dem genannten feinteiligen inerten Material und/oder dem
- 30 feinteiligen Adsorptionsmittel, besprüht das bestäubte Granulat mit einer wässrigen Zuckerlösung, insbesondere Rohrzucker- oder Sorbitlösung und trocknet das Granulat. Das Granulat enthält etwa 50 bis 90 Gew.-% Wirkstoffe; der Rest sind Hilfsstoffe. Das Schüttgewicht des über ein 2 mm-Sieb gesiebten Granulats liegt bei 600 bis 700 g pro Liter.

Das mit einer Schutzschicht überzogene und getrocknete Granulat wird vorzugsweise mit 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, eines Tablettensprengmittels, vorzugsweise eines Gemisches aus zwei verschiedenen Tablettenspreng-
5 mitteln, insbesondere eines Gemisches aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat vermischt. Die Wirkung eines einzelnen Tablettensprengmittels kann durch Zusatz von bis zu 7 Gew.-% (bezogen auf das Tablettengewicht) eines Alkalisalzes kurzkettiger organischer Mono-
10 oder Polycarbonsäuren, z. B. Na-Acetat oder Na-Citrat gesteigert werden. Im Fall der bevorzugten Zugabe eines Polyvinylpyrrolidon enthaltenden Tablettensprengmittelgemischs ist ein Gewichtsverhältnis von Polyvinylpyrrolidon zu dem zweiten Tablettensprengmittel im Bereich von 8 : 1
15 bis 2 : 1 besonders bevorzugt.

Die Tablettenherstellung erfolgt, indem man aus dem getrockneten Granulat bei einem Druck von 500 bis 1000
20 kp/cm^2 Tabletten mit einem Durchmesser von mehr als 30 mm und einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm beträgt, mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm^3 und einer Bruchfestigkeit von 6 bis 12 kg verpreßt.

25 Zum Verpressen des Granulats sind die bekannten Exzenter- und Rundläuferpressen geeignet, sofern sie bei den oben angegebenen Tablettenabmessungen ein Verdichtungsverhältnis von ca. 2,2 : 1 bis 1,8 : 1 erreichen. Die 15 bis
30 50 g schweren Tabletten enthalten ca. 10 bis 30 g Wirkstoffe in folgenden Mengenverhältnissen:

2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,
0,5 bis 20 Gew.-Teile quartäre Ammoniumverbindung
und/oder Fettaminderivat und/oder
35 Verbindungen der Formel
 $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$,
2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,
0 bis 5 Gew.-Teile Schwermetallkomplexbildner.

B E I S P I E L EBeispiel 1

In einem 130 l Lödige-Mischer wurden 5,16 kg Tetraacetyl-
5 ethylendiamin, 1,9 kg Tetradecyltrimethylammoniumbromid,
2,2 kg hochdisperse Fällungskieselsäure und 0,4 kg
Magnesiumaluminiumsilikat unter ständigem Mischen mit
einer Flüssigkeit aus 5,16 kg C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol mit 7
Mol Ethylenoxid, 1,3 kg einer 33 gewichtsprozentigen
10 wäßrigen Lösung des Hexanatriumsalzes der Ethylendiamino-
tetramethylenphosphonsäure und 0,26 kg eines schäumdäm-
pfenden Silikonöls besprüht. Nach einem 30 Sekunden dau-
ernden Nachmischen erhielt man ein gleichmäßiges Granu-
lat, das sich "fettig" anfühlte. Unter weiterem Mischen
15 gab man 0,9 kg hochdisperse Kieselsäure und 1,08 kg fein-
teilige Kartoffelstärke hinzu; damit überzog man die
Granulatoberfläche. Auf das Granulat sprühte man an-
schließend 1,62 kg einer wäßrigen 70 gewichtsprozentigen
Sorbitlösung zu und trocknete 3 Minuten lang mit Luft von
20 50 bis 60 °C; der Wassergehalt des Granulats betrug
5 Gew.-%.

Das getrocknete Granulat vermischte man anschließend
schonend mit soviel vernetztem Polyvinylpyrrolidon (PVP)
25 und Na-Carboxymethylcellulose (CMC) als Tablettenspreng-
mittel, daß auf 80 Gew.-Teile Granulat 15 Gew.-Teile PVP
und 5 Gew.-Teile CMC entfallen. Diese Vermischung erfolg-
te in einem Patterson-Kelley-Cron-Flow- Blender. Man er-
hielt ein beschichtetes Granulat mit einem Schüttgewicht
30 von 535 g pro Liter.

...

In einer Excenterpresse erfolgte mit unbeschichtetem poliertem Preßwerkzeug die Pressung von 35 mm-Tabletten. Die Tabletten mit einer Höhe von 29,5 mm waren 28,5 g schwer und wiesen eine Bruchfestigkeit von 10 kg auf, die wie folgt bestimmt wurde:

In einem Tension und Compression Tester der Fa. Chatillon wurde die Tablette auf eine Matrize mit einer Fräsung, die etwas kleiner als der Tablettendurchmesser ist, gelegt. Die Matrize wurde auf einem Amboß mit motorischer Kraft gegen ein Dynamometer mit keilförmiger Schneide bewegt. Die Bewegung wurde bis zum Bruch der Tablette fortgesetzt. Die beim Bruch der Tablette abgelesene Kraft ist die Bruchfestigkeit in kg. Diese Methode der Bestimmung der Bruchfestigkeit ist in W.A. Ritschel, "Die Tablette", Edition Cantor KG, Aulendorf in Württemberg, 1960, Seite 312 und 313 näher beschrieben.

Die erhaltenen Tabletten lösten sich innerhalb von 6 Minuten in einem Waschgang mit 30 °C-Waschprogramm (Miele-Waschautomat, Typ 430) rückstandslos auf. Die damit gewaschene angeschmutzte Wäsche war trotz 2/3-Soll-Dosierung eines Billigwaschmittels deutlich sauberer als ohne Zusatz einer Waschkraftverstärkertablette.

...

Beispiel 2

Verwendete man das Grundgranulat von Beispiel 1 und be-
stäubte 85 Gew.-Teile mit 10 Gew.-Teilen Polyvinylpyrro-
5 lidon und 5 Gew.-Teilen quellfähigem Magnesiumaluminium-
silikat, erhielt man aus dem Granulat (Schüttgewicht ca.
600 g pro Liter), 30 g schwere Tabletten mit einer
Bruchfestigkeit von ca. 8 kg. Nach 10 Minuten sind diese
Tabletten in der Waschmaschine rückstandslos aufgelöst.

10

Beispiel 3

Vermischte man wie in den vorangegangenen Beispielen 83
Gew.-Teile Grundgranulat mit 12 Gew.-Teilen Polyvinyl-
15 pyrrolidon und 5 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumacetat,
erhielt man ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 580 g
pro Liter; dieses Produkt ergab, mit beschichteten Werk-
zeugen verpreßt, 27,5 g schwere Tabletten mit einer
Bruchfestigkeit von 10 kg, die sich in der Waschmaschine
20 in 5 Minuten rückstandslos auflösten.

...

25

30

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, dadurch gekennzeichnet, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der quartäre Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate bzw. Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem pulverförmigen Adsorptionsmittel bepudert und mit einem flüssigen Bindemittel besprüht, anschließend das Granulat auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettsprengmittels Tabletten, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt wird, daß die Tabletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigernden Wirkstoffen aufweisen und die Tabletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tabletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Bildung des Granulats 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht, eines Granulat-Sprengmittels zusetzt.

...

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem getrockneten Granulat vor dem Verpressen 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, eines Tablettensprengmittels, vorzugsweise eines Gemisches aus zwei verschiedenen Tablettensprengmitteln, insbesondere eines Gemisches aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat, zusetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Fall der Zumischung von zwei verschiedenen Tablettensprengmitteln vernetztes Polyvinylpyrrolidon im Gemisch mit Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat im Gewichtsverhältnis 8 : 1 bis 2 : 1 zusetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem getrockneten Granulat bei einem Druck von 500 bis 1000 kp/cm² Tabletten mit einem Durchmesser von mehr als 30 mm und einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm beträgt, mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm³ und einer Bruchfestigkeit von 6 bis 12 kg verpreßt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen mit wenigstens einem C₁₂- bis C₁₈-Alkoholethoxylat, mit wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C₁- bis C₄-Alkylresten, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem C₁₀- bis C₁₆-Alkyl- oder Alkenylrest, β -Aminoalkyl- oder alkenylpropionsäure-Natrium-

salz der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen C_{10} - bis C_{16} -Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, umfassenden Gruppe und gegebenenfalls mit einer wässrigen Lösung eines Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Granulatbildung unter Zugabe eines oder mehrerer wasserunlöslicher oder wasserlöslicher pulveriger Trägermaterialien für die flüssigen oder pastösen Wirkstoffbestandteile vornimmt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Granulat so mit einem feindispersen inerten Material und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel bepudert und mit einer Zuckerlösung, vorzugsweise mit einer Rohrzucker- oder Sorbitlösung besprüht, daß das Granulat nach dem Trocknen auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% mit Luft mit einer Temperatur von höchstens 90 °C gut rieselfähig ist und eine äußere Schicht aus im wesentlichen inertem Material und/oder Adsorptionsmittel und Zucker aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nichtionisches Tensid vom Typ Fettalkohol- oder insbesondere Oxoalkoholethoxylat mit 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre von Ammoniak abgeleitete Ammoniumverbindung mit einem C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest, vorzugsweise einem C₁₀- bis C₁₆- und insbesondere einem C₁₄-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen drei Methylgruppen, vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid verwendet.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserlösliches Salz von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonalkanpolyphosphonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vorzugsweise das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure verwendet.

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0170791
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 5496

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	DE-A-2 263 939 (HENKEL & CIE) * Ansprüche 1,2 *		C 11 D 3/39 C 11 D 17/00
D, A	DE-A-2 857 153 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) * ganzes Dokument *		
A	DE-A-2 535 183 (NOBEL HOECHST CHIMIE) * Ansprüche 1-3 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 3/00 C 11 D 17/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 28-10-1985	
		SCHULTZE D ^{Prüfer}	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet D : in der Anmeldung angeführtes Dokument Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			