

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89114911.4**

51 Int. Cl.4: **C11D 3/12 , C11D 17/00**

22 Anmeldetag: **11.08.89**

30 Priorität: **17.08.88 DE 3827895**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: **Kruse, Hans**
Am Hallenbad 44
D-4052 Korschenbroich(DE)
Erfinder: **Böcker, Monika, Dr.**
Vohwinkelallee 28
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Jahnke, Ulrich, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 5
D-4019 Monheim(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung phosphatreduzierter Waschmitteltabletten.**

57 Tablettenförmige Waschmittel, enthaltend phosphatfreie bzw. phosphatarmer Gerüstsalze, anionische Tenside und nichtionische Tenside, werden in der Weise hergestellt, daß man zunächst zwei pulverförmige bis granulare Komponenten (A) und (B) getrennt herstellt und anschließend miteinander vermischt und verpreßt. Die Komponente (A) enthält die Gesamtmenge der anionischen Tenside, die Komponente (B) 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside.

EP 0 355 626 A1

Verfahren zur Herstellung phosphatreduzierter Waschmitteltabletten

Waschmitteltabletten besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie einfache Dosierung und geringer Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Rohstoffe verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfalls- und Lösungseigenschaften bei der Anwendung auf mit der Folge, daß ungelöste Teile in den Einspülkammern der Waschmaschinen zurückbleiben. Diese Probleme existierten bereits bei phosphatreichen, d. h. 50 Gew.-% und mehr an Tripolyphosphat (TPP) enthaltenden Tabletten und wurden teilweise dadurch gelöst, daß man bestimmte TPP-Modifikationen verwendete bzw. eine Teilhydrolyse des TPP vornahm; vergleiche hierzu US 3,081,267, US 3,461,074, DE 11 91 509, DE 12 71 884 und DE 14 67 595 (GB 1 041 036).

Für die Herstellung phosphatreduzierter, insbesondere phosphatfreier Tabletten sind derartige Lösungsvorschläge ungeeignet. Hier ergeben vielmehr zusätzliche Probleme dadurch, daß die als besonders umweltfreundlich geltenden phosphatsubstituierenden Zeolithe wasserunlöslich sind und den Zerfall der Tablette in Wasser behindern. Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich bei der Mitverwendung nichtionischer Tenside, auf die in neuzeitlichen, bei 40 bis 60 °C anzuwendenden Waschmitteln nicht verzichtet werden kann. Es hat sich gezeigt, daß der Zerfalls- und Lösungsprozeß erheblich verzögert wird, wenn die zur Verpressung bestimmten pulverförmigen bzw. granularen Gemische neben Zeolith noch anionaktive Tenside neben nichtionischen Tensiden enthalten. Auch bei Anwendung zusätzlicher Tabletten Sprengmittel lassen sich aus derartigen Gemischen mit den üblichen Hilfsmitteln keine Waschmitteltabletten herstellen, die gleichzeitig gut löslich und hinreichend bruchfest sind.

Durch die vorliegende Erfindung wird dieses Problem gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung phosphatreduzierter, feinteilige Zeolithe, Gerüstsalze, anionische Tenside und nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoletherderivate enthaltende Waschmittel in Tablettenform, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens zwei zuvor hergestellte pulverförmige bis granuläre Komponenten (A) und (B) vermischt und dieses Gemisch verpreßt, wobei die Komponenten

(A) die Gesamtmenge der anionischen Tenside,

(B) 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthalten.

Vorzugsweise soll das Gewichtsverhältnis von anionischem Tensid zu nichtionischem Tensid in Komponente (A) ein Verhältnis von 10 : 1 nicht unterschreiten.

Unter "phosphatreduziert" im Sinne der Erfindung sind solche Mittel zu verstehen, die weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als wasserfreies Pentanatriumtriphosphat. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Mittel phosphatfrei.

Die Mittel enthalten feinkristallinen Zeolith als Phosphatsubstitut in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%. Geeignete Zeolithe sind solche vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 % liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) beträgt 1 bis 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

Die Mittel enthalten weiterhin wasserlösliche Gerüstsalze mit wasserenthärtenden bzw. sequestrierenden Eigenschaften. Hierzu zählen Waschalkalien wie Natriumcarbonat, Natriumsilikate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,3$ sowie Salze polyanionischer Verbindungen aus der Klasse der homopolymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren, der Aminopolycarbonsäuren und der Polyphosphonsäuren. Meist werden Waschalkalien und sequestrierende polyanionische Verbindungen gemeinsam verwendet.

Beispiele für homopolymere und/oder copolymeren Carbonsäuren bzw. deren wasserlöslichen Salze, von denen die Natriumsalze bevorzugt verwendet werden, sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Molprozent, vorzugsweise weniger als 30 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1

näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymerisate, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der homo- bzw. copolymeren Polycarboxylate beträgt im allgemeinen 2000 bis 150000, vorzugsweise 5000 bis 100000.

Als Aminopolycarbonsäure kommt Nitrilotriessigsäure in Form ihres Natriumsalzes in Betracht. Sein Anteil kann bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis 5 Gew.-% betragen. Brauchbar sind ferner Ethylendiamintetraessigsäure und deren höhere Homologen wie Diethylentriaminpentaessigsäure, die ebenfalls als Natriumsalze vorliegen. Beispiele für bevorzugte Polyphosphonsäuren bzw. deren Salze sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, jeweils in Form des Natriumsalzes. Der Anteil dieser Zusätze kann bis 2 Gew.-%, im allgemeinen bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Granulat betragen.

Als geeignete anionische Tenside haben sich insbesondere Sulfonate und fettsaure Seifen erwiesen, die jeweils bevorzugt als Natriumsalze vorliegen. Geeignet sind Alkylbenzolsulfonate mit linearen C_9 - C_{13} -Alkylketten, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, lineare Alkansulfonate mit 11 bis 15 C-Atomen, wie sie durch Sulfochlorierung bzw. Sulfoxidation von Alkanen und anschließende Verseifung bzw. Neutralisation erhältlich sind, alphasulfofettsaure Salze sowie deren Ester, die sich von gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäuren und niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol und Propanol ableiten, und Olefinsulfonate, wie sie z. B. durch SO_3 -Sulfonierung entständiger C_{12} - C_{18} -Olefine und anschließende alkalische Hydrolyse gebildet werden. Bevorzugte Tenside sind die oben definierten Alkylbenzolsulfonate. Als Seifen kommen solche von gesättigten und/oder ungesättigten C_{12} - C_{22} -Fettsäuren in Frage, beispielsweise aus Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren sowie aus hydrierten Rübölfettsäuren gewonnene Seifen. Die anionischen Tenside liegen im allgemeinen als Natriumsalze vor.

Der Gehalt der Tabletten an anionischen Tensiden beträgt insgesamt 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%. Davon entfallen vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% auf Sulfonatenside und 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% auf Seife.

Geeignete nichtionische Tenside sind Alkoxylierungsprodukte mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest und 3 bis 20 Glykolethergruppen. Hierzu zählen Ethoxylierungsprodukte von Alkoholen, vicinalen Diolen, Aminen, Thioalkoholen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykolether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 10 Ethylenglykolethergruppen brauchbar. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic handelsüblich sind, in Betracht.

Bevorzugte nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykolether leiten sich von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen ab. Diese Alkohole können gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxylierungsgrad. Die Zahl der EO- bzw. PO-Gruppen entspricht dem statistischen Mittelwert.

Beispiele für geeignete ethoxylierte Fettalkohole sind C_{12} - C_{18} -Cocosalkohole mit 3 bis 12 EO, C_{16} - C_{18} -Talgalkohol mit 4 bis 16

EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung C_{12} - C_{15} mit 5 bis 10 EO und C_{14} - C_{15} mit 6 bis 12 EO geeignet. Durch eine erhöhte Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen und mineralischen Anschmutzungen zeichnen sich Gemische aus niedrig und hoch ethoxylierten Alkoholen aus, beispielsweise solche aus Talgalkohol mit 3 bis 6 EO und Talgalkohol mit 12 bis 16 EO oder C_{13} - C_{15} -Oxoalkohol mit 5 EO und C_{12} - C_{14} -Oxoalkohol mit 8 bis 12 EO. Weiterhin sind auch Ethoxylate geeignet, die EO-Gruppen und PO-Gruppen enthalten, z. B. C_{12} - C_{18} -Alkohole der Formel $R-(PO)_a-(EO)_b$ bzw. $R-(EO)_b-(PO)_c$, worin a Zahlen von 1 bis 3, b solche von 5 bis 20 und c Zahlen von 1 bis 10 (b größer als c) bedeuten.

Der Gesamtgehalt der Tabletten an nichtionischen Tensiden kann 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% betragen.

Fakultative Bestandteile der tablettenförmigen Mittel sind Neutralsalze wie Natriumsulfat, vergrauungsverhütende Mittel, insbesondere Celluloseether, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe, Biocide, Tablettierhilfsmittel, bleichend wirkende Persalze wie Natriumperborat (als Mono- oder Tetrahydrat), Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenylendiamin, Enzyme sowie Schauminhibitoren wie Organopolysiloxane, Paraffine, mikrokristalline Paraffine und von C_{16} - C_{20} -Fettsäuren abgeleitete Bis-acyl-alkylendiamine.

Die Herstellung der Tabletten erfolgt in mehreren Stufen. In der 1. Stufe werden zunächst mindestens zwei granulare Pulverkomponenten (A) und (B) getrennt voneinander hergestellt, die in einer 2. Stufe trocken miteinander vermischt werden. In dieser Mischstufe können auch weitere pulverförmige bis

granulare Zusatzstoffe zugemischt werden. Hierzu zählen die bereits erwähnten Tablettierhilfsmittel, Tabletensprengmittel, Persalze, Bleichaktivatoren, Enzyme und Schauminhibitoren. Flüssige Zusatzstoffe, deren Anteil im allgemeinen gering ist, können ebenfalls zu diesem Zeitpunkt zugemischt werden, wie Duftstoffe und flüssige bzw. geschmolzene Schauminhibitoren. Wegen ihres geringen Anteils werden sie problemlos adsorbiert, ohne die Schüttfähigkeit und Tablettierbarkeit der trockenen Gemische zu beeinträchtigen.

Die Pulverkomponente (A) enthält die Gesamtmenge der eingesetzten anionischen Tenside. Diese Komponente kann ausschließlich aus anionischen Tensiden bestehen oder auch einen Teil des Zeoliths bzw. der sonstigen Gerüstsalze (Buildersalze) sowie üblicher Waschmittelbestandteile wie Neutralsalze, optische Aufheller und vergrauungsverhütenden Stoffe enthalten. Sofern die Komponente (A) ausschließlich aus anionischen Tensiden besteht, beispielsweise aus Alkylbenzolsulfonat oder Seife, liegen diese vorzugsweise als körnige Granulate, Schuppen oder Extrudate vor. Bevorzugt enthält die Komponente (A) jedoch einen Teil des insgesamt anwesenden Zeoliths, der Buildersalze und gegebenenfalls der sonstigen Waschmittelbestandteile. Sofern die Pulverkomponente (A) Zeolith enthält, kann sie auch geringe Gehalte an nichtionischen Tensiden aufweisen. Diese geringen und daher für das Lösungsverhalten der Tablette weitgehend unschädlichen Anteile an nichtionischen Tensiden in (A) können zusammen mit dem Zeolith in die Pulverkomponente eingebracht werden, wenn dieser von der Herstellung her als wasserhaltige, stabile Dispersion (masterbatch) vorliegt. Derartige Zeolith-Dispersionen werden vielfach durch Zusätze nichtionischer Tenside, insbesondere niedrig ethoxylierter Fettalkohole, stabilisiert. Der Anteil an derartigen nichtionischen Tensiden liegt meist bei 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf wasserfreien Zeolith (0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf wäßrige Zeolith-Dispersion). Sofern jedoch die Komponente (A) keinen Zeolith enthält, ist sie vorzugsweise frei von nichtionischen Tensiden.

Gegebenenfalls kann die Pulverkomponente (A) auch in 2 oder mehr Einzelkomponenten unterteilt sein, beispielsweise in eine Teilkomponente, welche das Sulfonat-Tensid und einen Teil der übrigen Feststoffe enthält und eine zweite Teilkomponente, die aus Seifenpartikeln besteht. Auch die Seifenpartikel können in einer weiteren Ausführungsform mit einem Teil der Feststoffe agglomeriert sein.

Die Pulverkomponente (B) enthält die Hauptmenge, vorzugsweise die Gesamtmenge der insgesamt eingesetzten nichtionischen Tenside sowie Trägerstoffe, an denen diese nichtionischen Tenside adsorbiert sind. Als Trägerstoffe eignen sich Zeolith, die vorerwähnten wasserlöslichen Gerüstsalze, Natriumsulfat und weitere in Waschmitteln üblicherweise verwendeten Feststoffe wie Celluloseether, insbesondere Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Hydroxyalkyl-alkylcellulose-Mischether. Bevorzugt werden Gemische der genannten Trägerstoffe verwendet, insbesondere Gemische aus Zeolith und Natriumsulfat, Gemische aus Zeolith und Salzen (co-)polymerer Carbonsäuren und gegebenenfalls zusätzlich Natriumsulfat, Gemische aus Zeolith und Celluloseethern (auch dies gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumsulfat), insbesondere jedoch Gemische aller genannten Trägerstoffe. Weiterhin hat es sich als zweckmäßig erwiesen, auch die fakultativ anwesenden optischen Aufheller, Duftstoffe und Biocide in die Pulverkomponente (B) zu inkorporieren. Sofern bei der Herstellung der Pulverkomponente (B) auf die Anwendung höherer Temperaturen, beispielsweise Sprühtrocknungstemperaturen verzichtet wird, können auch Perverbindungen wie Natriumperborat (als Mono- oder Tetrahydrat) als Trägerstoffkomponente mitverwendet werden.

Der Gehalt der Pulverkomponente (B) an Trägerstoffen einerseits und an nichtionischen Tensiden andererseits soll so gewählt werden, daß die Körner noch rieselfähig und nicht klebend sind.

Gegebenenfalls können die Körner oberflächlich gepudert sein, um ein Kleben zu unterbinden. Als Puderungsmittel eignen sich insbesondere Zeolithe, Neutralsalze und Celluloseether sowie bekannte Adsorptionsmittel, z. B. feinteilige Kieselsäure. Der Anteil wasserunlöslicher Puderungsmittel sollte 3 Gew.-%, bezogen auf die Pulverkomponente, nicht oder nicht wesentlich übersteigen, um einer Verminderung der Zerfalls- und Lösungseigenschaften entgegenzuwirken.

Die Herstellung der beiden Pulverkomponenten kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Sprühtrocknen wäßriger Ansätze (Slurries) oder durch Vermischen der jeweiligen Einzelkomponenten unter granulierenden Bedingungen oder durch Kompaktieren, z. B. Plastifizieren, Extrudieren und anschließendes Zerkleinern der plastifizierten Gemische auf eine geeignete Korngröße. Beide Pulverkomponenten können in gleicher oder verschiedener Weise hergestellt werden.

Vorzugsweise wird so verfahren, daß man bei der Herstellung der Pulverkomponente (B) zunächst einen wäßrigen Ansatz (Slurry) sprühtrocknet, der Zeolith und Salze (co-)polymerer Carbonsäuren sowie gegebenenfalls Natriumsulfat enthält. Auch optische Aufheller und als Vergrauungsinhibitoren geeignete Celluloseether können auf diese Weise mitverwendet werden. Die bei der Sprühtrocknung entstehenden körnigen Produkte weisen aufgrund ihrer porösen Struktur ein sehr hohes Adsorptionsvermögen für flüssige bzw. fettartige Stoffe, insbesondere nichtionische Tenside und auch Parfümöle auf. Sie werden daher im Anschluß an die Sprühtrocknung mit den flüssigen bzw. geschmolzenen nichtionischen Tensiden besprüht.

bzw. vermischt, wobei sie bis zu 40 Gew.-% davon aufnehmen können. Mit diesem Adsorptionsvorgang wird gleichzeitig eine erwünschte Erhöhung des Schüttgewichtes von 300 bis 450 g/l auf 500 bis 700 g/l (Gramm pro Liter) erzielt.

Bevorzugte Herstellungsweise für die Pulverkomponente (A) ist die Granulation, die in üblichen Granuliertorrichtungen kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden kann. Man kann beispielsweise die Feststoffe wie Soda, Natriumsulfat, Natriumsilikat und Zeolith in trockener Form vorlegen und die anionischen Tenside in neutralisierter Form (Salzform) als wäßrige Lösungen unter granulierenden Bedingungen hinzumischen. Das überschüssige Wasser wird gleichzeitig oder in einem nachgeschalteten Trocknungsprozeß entfernt. Die neutralisierten Lösungen der Aniontenside, insbesondere die von Alkylbenzolsulfonaten und Seifen sind in konzentrierter Form jedoch pastös bzw. hochviskos und müssen daher, um verarbeitet werden zu können, mit Wasser verdünnt werden. Dies erfordert jedoch einen erhöhten Trocknungsaufwand.

Vorzugsweise geht man daher von den freien Sulfonsäuren aus, insbesondere reinen oder hochprozentigen wäßrigen Alkylbenzolsulfonat-Pasten, die (gegebenenfalls im Gemisch mit freien Fettsäuren) im Mischer mit äquivalenten Mengen oder einem geringen Überschuß an hochprozentiger Natronlauge (z. B. 50%ig) neutralisiert werden. Hierzu werden die übrigen Feststoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsilikat, Natriumsulfat und Zeolith zugemischt, wobei gleichzeitig durch mechanische Bearbeitung eine Granulation eintritt. Der Zeolith kann auch als wäßrige Dispersion (masterbatch) eingesetzt werden. Die feuchten Granulate werden anschließend getrocknet, wobei der Anteil der Feuchtigkeit (entsprechend einem Wasserverlust bei einer Trocknungstemperatur von 140 °C) unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-% liegen soll. Die angegebene Herstellungsweise begünstigt die Ausbildung hoher Schüttgewichte und damit kleiner Verpackungsvolumina ohne Beeinträchtigung der Zerfalls- und Lösungseigenschaften.

Auch die Pulverkomponente (A) kann vor ihrer Weiterverarbeitung beschichtet bzw. gepudert werden, wobei die bereits genannten Stoffe eingesetzt werden können. Diese Beschichtung verhindert einen innigen Kontakt mit den nichtionischen Tensiden in der Komponente (B) und kann somit die Zerfalls- und Lösungseigenschaften der Tablette verbessern bzw. das Kleben von Pulverbestandteilen an der Tablettenpresse verhindern.

Die beiden Pulverkomponenten weisen zweckmäßigerweise ein Schüttgewicht von 400 bis 1000 g/l vorzugsweise von 500 bis 900 g/l auf. Ihre mittlere Korngröße beträgt 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil an Partikeln unter 0,05 mm weniger als 1 Gew.-% und der an Partikeln mit mehr als 2 mm unter 5 Gew.-% betragen soll.

Außer den beiden obligatorischen Komponenten (A) und (B) können noch weitere Pulverkomponenten eingesetzt werden. Hierzu zählen Perverbindungen wie Natriumperborat, das als Tetrahydrat oder Monohydrat vorliegt. Sofern Bleichaktivatoren wie Tetraäcetylenhydriamin mitverwendet werden, kommen sie vorzugsweise in granulierter Form zum Einsatz, wobei sich Celluloseether und Stärkeether als Granulationshilfsmittel bewährt haben, zumal sie gleichzeitig als Trennmittel gegenüber der Perverbindung wirken. Ebenso kommen Enzyme und Schauminhibitoren bevorzugt in granulierter bzw. umhüllter Form zum Einsatz, um eine aktivitätsmindernde Wechselwirkung mit den übrigen Tablettenbestandteilen zu vermeiden.

Weiterhin können Tablettenhilfsmittel zugemischt werden, welche die Tablettierbarkeit verbessern bzw. das Ankleben von Pulverresten an den Preßwerkzeugen verhindern, die Bruchfestigkeit erhöhen und/oder den Zerfall der Tablette in kaltem Wasser und das Dispergieren und Lösung der Tabletteninhaltsstoffe fördern. Zu den geeigneten Hilfsstoffen zählen depolymerisierte Stärke, Stärkeether, Natriumsulfat, Natriumchlorid und insbesondere Natriumacetat und Trinatriumcitrat. Die beiden letztgenannten Salze kommen bevorzugt in der Kristallwasser enthaltenden Form zum Einsatz. Der Anteil der Tablettenhilfsmittel kann bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% betragen. Sie kommen bevorzugt als feinkörnige Pulver mit einer mittleren Korngröße unter 0,5 mm, insbesondere unter 0,2 mm zum Einsatz.

Das Tablettieren kann in üblichen Tablettenpressen durchgeführt werden. Zwecks Verhinderung eines Anbackens von Pulverbestandteilen können die Preßstempel und Matrizen in geeigneter Weise beschichtet sein, beispielsweise mit Teflon. Ebenso können übliche Verfahrensweisen, wie Abheben des Prägestempels von der Tablettenoberfläche unter Drehbewegung, angewendet werden. Das Verdichtungsverhältnis soll zwecks Erzielung einer ausreichenden Festigkeit zwischen 1 : 1,2 und 1 : 2,5, vorzugsweise 1 : 1,3 und 1 : 1,6 liegen. Die Preßdrucke liegen zwischen 200 und 1200 kg/cm², vorzugsweise 300 und 1000 kg/cm². Die Abmessungen der Tablette können an sich beliebig sein. Für eine Anwendung in Haushaltswaschmaschinen, die mit üblichen Einspülkammern ausgerüstet sind, haben sich jedoch Verhältnisse von Tablettendurchmesser zu Tablettendurchmesser von 1 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1,2 bis 1 : 1,8 bei einem Durchmesser von 4 bis 8 cm, vorzugsweise von 5 bis 7 cm, besonders bewährt.

Es folgen Beispiele für geeignete Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-

menge in der Tablette). Unter C sind sonstige Tablettenbestandteile aufgeführt, die als weitere Komponenten zugemischt werden können.

5

10

15

20

25

30

35

Beispiele			
	Komponenten		
	A	B	C
a) Na-Dodecylbenzolsulfonat	5 - 15		
vorzugsweise	6 - 12		
b) Seife, C ₁₂₋₁₈ , Na-Salz	0 - 5		
vorzugsweise	0,5 - 3		
c) C ₁₂₋₁₈ -Alkohol + 3-15 EO	0 - 1	3 - 15	
vorzugsweise	0,2 - 0,8	4 - 10	
d) Zeolith NaA (22% H ₂ O)	0 - 30	4 - 20	
vorzugsweise	10 - 25	5 - 15	
e) Na-Silikat	0 - 10		
vorzugsweise	1 - 5		
f) Na-Carbonat	0 - 30	0 - 10	
vorzugsweise	2 - 10		
g) Na-Sulfat	0 - 20	0 - 20	0 - 10
vorzugsweise		0 - 10	
h) Celluloseether	0 - 2	0 - 1	0 - 2
vorzugsweise	0,5 - 1		
i) Polycarboxylat	0 - 5	0 - 5	
vorzugsweise	1 - 4	0,5 - 3	
j) Tablettierungshilfsmittel			0 - 15
vorzugsweise			2 - 10
k) Na-Perborat			0 - 25
vorzugsweise			5 - 10
l) Bleichaktivator (TAED)			0 - 5
vorzugsweise			0,5 - 3
m) Enzyme, Entschäumer, Duftstoffe			0 - 3
n) optische Aufheller	0 - 0,5	0 - 0,5	
o) Wasser	0,5 - 5	0,5 - 5	

40

Die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe (a) bis (c) beträgt dabei vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, die des Zeoliths (d) vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, die des Natriumsulfats (g) vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, des Celluloseethers (h) vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, des Polycarboxylats vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-% und des Wassers 1 bis 5 Gew.-%. Schließlich können einzelne Pulverkomponenten auch noch angefärbt sein.

45

Beispiel

50

Die Herstellung der Pulverkomponente (A) erfolgte in der Weise, daß in einem Mischer eine erwärmte Paste aus Dodecylbenzolsulfonsäure (lineare C₁₀₋₁₃-Alkylreste) mit 50%iger NaOH neutralisiert wurde. Unter granulierenden Bedingungen wurden dann weitere Feststoffe sowie eine wäßrige Dispersion von Zeolith, stabilisiert mit 5fach ethoxyliertem Talgalkohol, eingesetzt. Nach dem Trocknen mit erwärmter Luft wurden Granulate folgender Zusammensetzung erhalten:

55

5

10

	Gewichtsteile
Alkylbenzolsulfonat	7,3
Na-Talgseife	1,5
Zeolith NaA	21,2
Talgalkohol + 5 EO	0,5
Na-Carbonat	6,6
Na-Sulfat	5,0
Na-Silikat (1 : 3,3)	3,0
Polymeres Carboxylat	3,0
Na-Carboxymethylcellulose	0,7
Feuchtigkeit	1,8

15

Das Granulat wies ein Schüttgewicht von 720 g/l und eine mittlere Korngröße von 0,5 mm auf. Das polymere Carboxylat bestand aus dem Natriumsalz eines Copolymeren aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure.

20

Die Pulverkomponente (B) wurde durch Sprühtrocknen eines wäßrigen Slurries hergestellt, enthaltend Zeolith (aus einer wäßrigen Dispersion, stabilisiert mit 5fach ethoxyliertem Talgalkohol) und polymeres Carboxylat. Auf die porösen, sprühetrockneten Körner wurde eine 1 : 4-Mischung aus 3fach ethoxyliertem Cocosalkohol und 5fach ethoxyliertem Talgalkohol mit darin suspendiertem optischen Aufheller sowie Parfümöl aufgesprüht. Die Körner wiesen danach die folgende Zusammensetzung auf:

25

30

	Gewichtsteile
Zeolith (22 % gebundenes Wasser)	9,0
Talgalkohol + 5 EO	0,2
Polymeres Carboxylat	1,2
nichtionisches Tensidgemisch	4,2
optischer Aufheller	0,1
Parfüm	0,2
Feuchtigkeit	0,4

35

Die Pulverkomponente wies ein Schüttgewicht von 680 g/l und eine mittlere Korngröße von 0,4 mm auf. Folgende Pulverkomponenten wurden miteinander vermischt:

40

45

	Gewichtsteile
Pulverkomponente A	50,6
Pulverkomponente B	15,3
Entschäumergranulat	0,8
Enzymgranulat	1,5
Natriumperborat-tetrahydrat	24,7
TAED-Granulat	2,1
Natriumacetat-trihydrat	5,0

50

Das Entschäumergranulat bestand aus einem Polysiloxan, granuliert mit Natriumsulfat als Trägermaterial und Carboxymethylcellulose als Granulierhilfsmittel (Silikon-Gehalt 10 %). Das TAED-Granulat bestand aus 94 % Tetraacetylenhydriamin, granuliert mit 5 % Carboxymethylcellulose (Rest Wasser). Diese Granulate sowie das Enzymgranulat waren mit einem grünen Farbstoff angefärbt.

55

Das Pulvergemisch wurde in einer Tablettenpresse (Typ Exakt 31) zu Tabletten verpreßt, wobei aus jeweils 85 g Gemisch Tabletten mit einem Durchmesser von 51 mm und einer Höhe von 35 mm erhalten wurden. Die erhaltenen Tabletten wiesen eine Bruchfestigkeit von 5 kg auf (niedrigste Belastung in kg, bei der ein Bruch der Tabletten auftritt). Bei offener Lagerung (20 bis 25 °C, 50 % bis 80 % relative Luftfeuchtigkeit) trat innerhalb 2 Monaten keine Änderung der Tablettenabmessungen sowie kein Rückgang

der Bruchfestigkeit auf. Lediglich das Gewicht der Tabletten nahm geringfügig, d. h. um 2 bis 3 % zu.

Die Tabletten lösten sich in üblichen Haushaltswaschmaschinen während der programmierten Einspülperiode rückstandsfrei auf.

Wurden die in der Pulverkomponente (B) enthaltenden Bestandteile der Komponente (A) während des Granulierprozesses zugemischt und die erhaltenen Granulate in gleicher Weise zu Tabletten verarbeitet, verblieben nach Beendigung der Einspülperiode zwischen 15 und 30 Gew.-% der Tablette ungelöst in der Einspülvorrichtung.

10 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung phosphatreduzierter, feinteilige Zeolithe, Gerüstsalze, anionische Tenside und nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoletherderivate enthaltende Waschmittel in Tablettenform, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens zwei zuvor hergestellte pulverförmige bis granulare Komponenten (A) und (B) vermischt und dieses Gemisch verpreßt, wobei die Komponenten
 - (A) die Gesamtmenge der anionischen Tenside,
 - (B) 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von anionischem Tensid zu nichtionischem Tensid in Komponente (A) ein Verhältnis von 10 : 1 nicht unterschreitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man von phosphatfreien Gemischen ausgeht.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die anionischen Tenside in einer Menge von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tablette einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an Seife einsetzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichtionischen Tenside in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tablette einsetzt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man weitere Pulverkomponenten zumischt, welche die Eigenschaften der Tablette bzw. der Wasch- und Bleichaktivität der damit hergestellten Waschlauge verbessern.
8. Waschmitteltablette mit einem Gehalt an feinteiligen Zeolithen phosphatarmen bis phosphatfreien Gerüstsalzen, anionischen Tensiden und nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykolether, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette aus einem innigen Gemisch von mindestens zwei pulverförmigen bis granularen Pulverkomponenten (A) und (B) zusammengesetzt ist, wobei die Komponenten
 - (A) die Gesamtmenge der anionischen Tenside,
 - (B) 75 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 4911

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-2 280 111 (HENKEL) * Beispiele; Ansprüche 1-8 * ---	1-8	C 11 D 3/12 C 11 D 17/00
A	GB-A-2 189 255 (DEGUSSA) * Beispiele * ---	1	
A	EP-A-0 050 897 (PROCTER & GAMBLE) * Seite 10, Zeile 35 - Seite 11, Zeile 8,22-33; Ansprüche * ---	1	
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 109, Nr. 20, 14. November 1988, Seite 121, Zusammenfassung Nr. 172616r, Columbus, Ohio, US; & JP-A-63 135 498 (SUNSTAR INC.) 07-06-1988 -----	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-11-1989	Prüfer PFANNENSTEIN H. F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	