

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 828 000 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.03.1998 Patentblatt 1998/11

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 11/00**

(21) Anmeldenummer: **97114909.1**

(22) Anmeldetag: **28.08.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV RO SI

(30) Priorität: **05.09.1996 DE 19636036**

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

- **Witt, Sandra, Dr.**
40764 Langenfeld (DE)
- **Jacobi, Martina**
41352 Korschenbroich (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Formkörper mit Mikrowellenstrahlung**

(57) Tensid- und/oder riechstoffhaltige Formkörper können hergestellt werden, indem die pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffe, die zumindest anteilig hydratisiert sind mit Mikrowellen der Frequenz 3 bis 300.000 MHz in einem Behälter aus mikrowellendurchlässigen Material bestrahlt werden, wobei der Behälter durchgehend perforiert ist.

EP 0 828 000 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung tensid- und/oder riechstoffhaltig Formkörper mittels Mikrowellenstrahlung, sowie eine Form, die für dieses Verfahren verwendet wird.

Die Herstellung von tensidhaltigen Formkörpern, wie sie beispielsweise in Form von Geschirrspülmitteln oder als Reinigungsmittel verwendet werden, erfolgt nach den im Stand der Technik bekannten Methoden der Tablettenherstellung, wie sie beispielsweise in Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, 5. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1991, Seiten 951 bis 974, beschrieben werden. Üblicherweise werden die Ausgangsstoffe vermischt und anschließend durch Verpressen in einem geeigneten Tablettierwerkzeug in die gewünschte Form gebracht.

Nach der Lehre der WO 94/25563, deren Offenbarung auch Teil dieser Anmeldung ist, ist es aber auch möglich, tensidhaltige Formkörper mit Hilfe der Mikrowellentechnik herzustellen. Dazu werden die pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffe, die zumindest anteilig ein hydratisiertes Material enthalten müssen, in einer Form der für Mikrowellenbestrahlung durchlässig ist, mit Mikrowellen im Frequenzbereich 3 bis 300.000 MHz bestrahlt. Unter hydratisiertem Material werden solche Substanzen verstanden, die gebundenes Kristallwasser enthalten oder in der Lage sind von außen zugegebenes Wasser zumindest teilweise als Kristallwasser zu binden. Die Gesamtmenge an Wasser, bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe liegt gemäß der WO 94/25563 vorzugsweise zwischen 1 und 25 Gew.-%. Die Mikrowellenbestrahlung gemäß WO 94/25563 führt zu einem lokalen Aufschmelzen/Sintern an den Kontaktstellen der Rohstoffteilchen, wobei dieses Aufschmelzen durch die Erwärmung des in den Rohstoffen enthaltenen Wassers erfolgt. Die so erhaltenen Formkörper weisen eine poröse Struktur auf und zerfallen daher schnell in Wasser und zeigen eine besonders gute Löslichkeit. Die in der WO 94/25563 beschriebene Form zur Aufnahme der Rohstoffe besteht aus mikrowellendurchlässigem Material, beispielsweise Glas, Teflon oder Polypropylen und behält auch bei hohen Temperaturen, beispielsweise über 160 °C ihre Form.

Derartige Formen bestehen im allgemeinen aus einem Boden und einer Wand und sind nur nach oben hin offen. Bei der Herstellung von tensidhaltigen Formkörpern mit der Mikrowellentechnik der WO 94/25563 kann es aber zu einer Verkrustung des Formkörpers während der Mikrowellenbestrahlung kommen, da das Wasser nur in eine Richtung aus der zu bestrahlenden Masse entweichen kann. In dem Teil der bestrahlten Masse, der sich am Boden des Behälters befindet, kann das erhitzte Wasser nicht schnell genug entweichen und führt so zu einer lokalen Überhitzung der Rohstoffe und damit zu der unerwünschten Verkrustung. Die Teile des fertigen Formkörpers, die verkrustet sind, zerfallen deutlich schlechter als unverkrustete Formkörper. Weiterhin lassen sich Formkörper mit verkrusteten Anteilen häufig nur schlecht aus der Form entfernen. Diese Effekte treten insbesondere bei hochtensidhaltigen Rezepturen auf, die mehr als 17 Gew.-% Tenside oder mehr als 5 Gew.-% Riechstoffe enthalten.

Der vorliegenden Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verkrusten von tensid- und/oder riechstoffhaltigen Formkörpern während der Bestrahlung mit Mikrowellen, gemäß der Lehre der WO 94/25563, zu verhindern.

Es wurde nun gefunden, daß das Problem der Verkrustung bei der Bestrahlung mit Mikrowellen durch eine spezielle Ausgestaltung des Verfahrens verhindert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von tensidhaltigen Formkörpern mittels Mikrowellenstrahlungen im Frequenzbereich von 3 bis 300.000 MHz, indem die pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffe, die zumindest anteilig hydratisiert vorliegen, in einer Form aus mikrowellendurchlässigem Material bestrahlt werden, deren Wände durchgehend perforiert sind.

Die Rohstoffe werden zunächst vermischt und anschließend in der perforierten Form eingefüllt. Dann erfolgt die Bestrahlung mit Mikrowellen im Frequenzbereich von 3 bis 300.000 MHz. Anschließend wird die Form aus der Bestrahlungszone entfernt, geöffnet und der fertige Formkörper entnommen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper weisen keine Verkrustungen auf, sind mechanisch stabil und zerfallen gleichzeitig schnell in Wasser. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Herstellung von Formkörpern mit Tensidanteilen von mehr als 17 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers oder zur Herstellung riechstoffhaltiger Formkörper wie sie in der deutschen Patentanmeldung 195 30 999.5 beschrieben werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Ausgangsstoffe, die zumindest anteilig in hydratisierter Form vorliegen müssen, um mit den Mikrowellen wechselwirken zu können, werden ausführlich in der WO 94/25563 beschrieben. Dazu gehören beispielsweise anionische-, kationische-, nichtionische oder amphotere Tenside. Daneben lassen sich auch Seife, anorganische und organische Buildersubstanzen, soil repellents, alkalische Salze, Bleichmittel und Bleichmittelaktivatoren, Schauminhibitoren, textilweichmachende Stoffe, neutrale Salze sowie Farb- und Duftstoffe verwenden. Vorzugsweise werden Ausgangsstoffe verwendet, die bei Normaldruck und 20 °C in fester Form vorliegen. Sollen auch flüssige Ausgangsstoffe, wie beispielsweise bestimmte nichtionische Tenside oder Riechstoffe, verwendet werden, werden diese auf einen festen, saugfähigen Träger, beispielsweise anorganische Builder vom Zeolith-Typ aufgebracht und so in die Form gegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von riechstoffhaltigen Formkörpern, insbesondere Formkörpern, die mehr als 5 Gew.-% Riechstoffe enthalten. Diese können beispielsweise zum Parfümieren von Wäsche im Spülgang einer automatischen Waschmaschine verwendet werden. Man kann zwischen alkalistabilen

und weniger alkalistabilen Riechstoffen unterscheiden. Alkalistabile Riechstoffe sind z. B. Linalool, Geraniol, Acetophenon, Lilial, Geranonitril, Dihydromyrcenol, o-tert-Butylcyclohexylacetat, Anisaldehyd, Tetrahydrolinalool, Citronellol, Cyclohexylsalicylat, Phenylethylalkohol, Benzophenon, Rosenoxid, Methylbenzoat, alpha-Hexylzimtaldehyd; zu den weniger alkalistabilen Riechstoffen gehören Vetiverylacetat, δ -Dodecalacton, Allylamilglycolat, Hydroxycitronellal, Benzylacetat, Amylbutyrat. Bei Verwendung von weniger alkalistabilen Riechstoffen ist darauf zu achten, daß der verwendete Trägerstoff über keine zu hohe Alkalität verfügt. Gegebenenfalls kann auch mit schwach sauren Zuschlagstoffen, z. B. NaHSO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 oder Citronensäure, der pH-Wert abgesenkt werden.

Neben diesen Verbindungen können auch fertige Mischungen verschiedener Ausgangsstoffe, beispielsweise granuläre oder pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel, oder Compounds aus zwei oder mehreren Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der DE 44 29 550 offenbart werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Formen sind durchgehend perforiert, um einen gleichmäßigen Austritt von Wasser während der Bestrahlung zu gewährleisten. Die Öffnungen der Perforierung sind in ihrer Größe so zu wählen, daß bei der Befüllung mit den Ausgangsstoffen, die vorzugsweise in Form eines Pulvers oder Granulats vorliegen, das Ausgangsmaterial nicht nach außen rieseln kann. Vorzugsweise werden daher Formen verwendet, deren Perforierung in Form von runden Löchern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1,0 mm gestaltet ist. Aber auch andere Formen der Perforierung, beispielsweise in Form länglicher Schlitzes, sind geeignet. Je kleiner die Oberfläche der Öffnungen, desto mehr Öffnungen sollten die erfindungsgemäß verwendeten Formen aufweisen, um einen problemlosen Durchtritt des Wassers während der Bestrahlung zu gewährleisten. Vorzugsweise werden Formen verwendet, bei denen die Fläche der Öffnungen mindestens 15 % der Gesamtoberfläche der Form ausmachen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Form aus zwei halbkugelförmigen Teilen, die sich durch ein Gewinde miteinander verbinden lassen. Auf diese Weise ist eine einfache Befüllung gewährleistet, indem beide Hälften mit der Mischung der Inhaltsstoffe gefüllt und anschließend verschraubt werden und der Behälter dann bestrahlt wird. Die Formen können aber auch jede andere geeignete Form aufweisen, beispielsweise in Form eines Hohlzylinders mit einem festen Boden und einem Deckel, wobei der Deckel mittels eines Gewindes mit dem Hohlzylinder verschraubt werden kann. Die Größe der verwendeten Formen kann in Abhängigkeit von der Größe der gewünschten Formkörper frei gewählt werden. Besonders geeignet sind Formen, die aus Halbkugeln mit einem Durchmesser von 1 bis 10 cm gebildet werden, wobei die Halbkugeln durch Gewinde miteinander verschraubt werden können.

Um die tensid- und/oder riechstoffhaltigen Formkörper durch Mikrowellenbestrahlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erhalten, muß die verwendete Form aus einem Material bestehen, das durchlässig für diese Strahlung ist. Gleichzeitig muß das Material den bei der Bestrahlung der Rohstoffe auftretenden Temperaturen, die bis zu 200 °C erreichen können, ohne Verformung standhalten. Besonders geeignet sind Formen, die aus Polyfluorethylen, wie es unter dem Markennamen Teflon® von der Firma DuPont vertrieben wird, Polypropylen oder Polystyrol bestehen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Formen kann nach allen im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Kunststoffbehältern, beispielsweise dem Spritzgußverfahren erfolgen.

In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Form aus mikrowellendurchlässigem Material zur Herstellung von tensid- und/oder riechstoffhaltigen Formkörpern mittels Mikrowellen der Frequenz 3 bis 300.000 MHz aus pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffen, die zumindest anteilig hydratisiert sind, beansprucht, dessen Oberfläche durchgehend mit Öffnungen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm perforiert ist, wobei die Oberfläche der Öffnungen mindestens 15 % der Gesamtoberfläche der Form ausmacht.

Beispiele

27 g einer Mischung gemäß den in Tabelle 1 aufgeführten Rezepturen wurden in einen Form gefüllt, die aus zwei miteinander verschraubbaren Halbkugeln bestand. Die Halbkugeln wiesen einen Durchmesser von 2 cm auf und waren mit jeweils 14 Löchern des Durchmessers 1 mm perforiert. Zum Vergleich wurden die gleichen Rezepturen in einer üblichen Form, die nur nach oben hin offen war, mit Mikrowellen bestrahlt.

Die gefüllten und verschraubten Behälter wurden in einem Mikrowellensystem der Firma MCS, Modell MCS 1200, bei einer Frequenz von 2450 Mhz bestrahlt. Die eingestellte Leistung betrug 250 Watt. Die Hochfrequenzleistung lag bei 190 Wh/Kg.

Die so erhaltenen Formkörper wiesen nach der Bestrahlung keinerlei Verkrustungen auf und waren gut in kaltem Wasser löslich. Dagegen waren die Zerfallszeiten der in einer üblichen Form hergestellten Formkörper deutlich länger. Es wurden bei diesen Formkörpern auch feste, nicht zerfallende Rückstände beobachtet. Zum Test wurden die Formkörper in ein Becherglas mit 5 l Stadtwasser (16 °C, 16° dH) gegeben und ohne Mechanik die Zeit bis zum vollständigen Zerfall gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

(Angaben in Gew.-%)			
	1	2	3
Wasserglas (15 Gew.-% H ₂ O)	23,0	20,0	18,0
Zeolith A	-	20,0	20,0
Na ₂ CO ₃ • 10 H ₂ O	10,0	16,0	14,5
Na ₂ CO ₃	6,0	-	-
NaHSO ₄ • H ₂ O	48,0	-	-
Parfümöl	8,0	-	9,5
C ₁₂₋₁₈ Fettalkohol + 7 EO	5,0	13,5	12,0
C ₁₂₋₁₈ Alkylsulfat	-	5,1	4,5
Natriumpercarbonatmonohydrat	-	13,5	12,0
TAED	-	6,0	5,0
Salze aus Lösungen und Rohstoffen	Rest	Rest	Rest

Tabelle II

(Zerfallzeiten in Sekunden)			
Rezeptur	1	2	3
Herstellung des Formkörpers in einer perforierten Form	30	20	20
Herstellung der Formkörper in einer einseitig offenen Form	> 90 *	90 *	150 *

* fester Rückstand

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von tensid- und/oder riechstoffhaltigen Formkörpern mittels Mikrowellenstrahlungen im Frequenzbereich von 3 bis 300.000 MHz aus pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffen, die zumindest anteilig hydratisiert vorliegen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung in einer Form aus mikrowellendurchlässigem Material erfolgt, deren Wände durchgehend perforiert sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Form eine Perforierung aufweist, deren Oberfläche mindestens 15 % der Gesamtoberfläche der Form ausmacht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Perforierung der verwendeten Form aus Löchern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1,0 mm besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Form, die aus zwei halbkugelförmigen Teilen besteht, die sich durch ein Gewinde miteinander verbinden lassen, durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Form aus Polyfluorethylen, Polypropylen oder Polystyrol besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der hergestellte Formkörper mehr als 17 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der hergestellte Formkörper mehr als 5 Gew.-% Riechstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, enthält.
8. Form aus mikrowellendurchlässigem Material zur Herstellung von tensid- und/oder riechstoffhaltigen Formkörpern aus pulverförmigen oder granularen Ausgangsstoffen, die zumindest anteilig hydratisiert sind und mit Mikrowellen der Frequenz 3 bis 300.000 MHz bestrahlt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Form durchgehend mit Öffnungen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 1,0 mm perforiert ist und die Oberfläche der Öffnungen mindestens 15 % der Gesamtoberfläche der Form ausmacht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 4909

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO 94 25563 A (HENKEL-ECOLAB GMBH & CO.) * Ansprüche 1-4 *	1,8	C11D11/00
D,P, A	DE 195 30 999 A (HENKEL KGAA) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1,6-8	
D,A	DE 44 29 550 A (HENKEL KGAA) * Ansprüche; Beispiele *	1,6,8	
A	DE 23 27 956 A (HENKEL & CIE GMBH) * Ansprüche *	1,8	
A	BE 1 004 876 A (T'SERSTEVENS A.) * Ansprüche *	1,8	
P,A	DE 196 01 840 A (HENKEL KGAA) * Ansprüche *	1	
A	WO 96 06156 A (HENKEL KGAA) * Ansprüche *	1,6,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11.Dezember 1997	
		Prüfer Serbetsoglou, A	
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)