



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 930 T2** 2008.01.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 219 702 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 930.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 310 760.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **21.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 17/06** (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

749196 27.12.2000 US

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

Guo, Hailan, Warrington, Pennsylvania 18976, US;

Chia, Wen H., Ambler, Pennsylvania 19002, US;

Schwartz, Curtis, Ambler, Pennsylvania 19002, US

(54) Bezeichnung: **Multifunktionelles, granuläres Pellethilfsmittel und Verfahren**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung ist eine Teilfortsetzung der US-Patentanmeldung Ser.-Nr. 09/667,646, eingereicht am 22. September 2000, welche die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung Ser.-Nr. 60/156,080, eingereicht am 24. September 1999, beansprucht.

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Pellets, die sich in wäßrigen Medien schnell auflösen, und welche eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen, daß sie Bruch während der Herstellung, Lagerung, des Versands und der Handhabung widerstehen können. Insbesondere ist die Erfindung auf multifunktionelle Hilfsmittel zur Herstellung von Pellets gerichtet.

[0003] Der Ausdruck „Pellet“ bezieht sich auf irgendeine Feststoffformulierung, umfassend, aber nicht beschränkt auf Tabletten, Ziegel, Briketts, Stücke, Körnchen, Granulate, Cogranulate, Kugeln oder Blöcke. Pellets sind in den Gebieten der Medizin, Ernährungswissenschaft, Landwirtschaft, Verbraucherprodukte allgemein bekannt, und seit kurzem werden sie bei Reinigungsanwendungen verwendet. Pellets bieten gegenüber unkomprimierten oder unverdichteten granulären Zusammensetzungen bestimmte Vorteile. Pellets stauben nicht, müssen nicht abgemessen werden, brauchen wenig Platz, da sie komprimiert sind, und die Bestandteile, aus denen ein Pellet besteht, trennen sich während des Transports und der Lagerung nicht. Pellets gestatten außerdem die Trennung inkompatibler Bestandteile innerhalb verschiedener Schichten des Pelletkörpers. Pellets werden allgemein durch Komprimieren oder Verdichten einer Feststoffzusammensetzung, die eine oder mehrere aktive Komponente(n) und verschiedene Additive oder Bestandteile umfaßt, hergestellt.

[0004] Ein andauerndes Problem, das mit Pellets verbunden ist, ist die Schwierigkeit in bezug auf die Bereitstellung von Pellets, die verdichtet eine adäquate mechanische Festigkeit aufweisen, sich aber dennoch schnell auflösen und zergehen, wenn sie zu einem wäßrigen System zugegeben werden. Ein Ansatz ist die Verwendung eines Additivs bei der Herstellung eines Pellets. Das Problem hat sich jedoch aufgrund der relativen Lösungs- oder Auflösungsraten derzeit verwendeter Pellets im Vergleich zu granulären Zusammensetzungen als besonders schwierig erwiesen. Es ist oft notwenig, einen Kompromiß zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit des Pellets zum Zeitpunkt der Verwendung und der Festigkeit bei der Handhabung des Pellets vor der Verwendung zu finden. Bei dem Herstellungsverfahren muß ein Gleichgewicht zwischen einem Pelletverdichtungsdruck, der einerseits hoch genug ist, um sicherzustellen, daß die Pellets gut geformt werden und während des Transports und der Lagerung nicht brechen und/oder zerbröckeln, und einem Pelletverdichtungsdruck, der andererseits niedrig genug ist, um ein geeignetes Lösungs-/Auflösungsprofil zu erreichen, aufrechterhalten werden. Ein einzelnes Material oder Pellethilfsmittel, das zu Bestandteilen, die ein Pellet bilden, zugegeben werden kann, wäre von signifikantem Nutzen, insbesondere wenn das Pellethilfsmittel eine Vielzahl nützlicher Funktionen besitzt, mit anderen Worten, ein multifunktionelles Pellethilfsmittel. Der Ausdruck multifunktionell bezieht sich in der vorliegenden Erfindung auf ein granuliertes, polymeres Pellethilfsmittel, das beispielsweise als ein Bindemittel, ein Auflösungsmittel und ein Saugmittel in einem festen Material fungiert.

[0005] US-Patent Nr. 5,916,866 offenbart ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Reinigungsmitteltabletten, umfassend das Sprühen einer Beschichtung aus einem wasserlöslichen organischen Polymerbindemittel auf die Außenseite von Teilchen aus Reinigungszusammensetzungen, einschließlich Reinigungswirkstoffe und Reinigungsaufbaustoffe. Die europäische Veröffentlichung EP 0 896 052 A1 offenbart Reinigungsmitteltabletten mit verbesserter Handhabungsfestigkeit und schneller Lösung, die ein nicht gelierendes Bindemittel und eine Beschichtung umfassen. Beispiele von nicht gelierenden Bindemitteln sind dem Stand der Technik entnommen, aber geeignete Beschichtungsmaterialien sind Dicarbonsäuren, beispielsweise ausgewählt aus Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure und Gemischen davon. US-Patent Nr. 5,883,061 lehrt polymere Tablettenbindemittel, umfassend (Meth)acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Alkyl(meth)acrylate, Alkylhydroxy(meth)acrylate oder Styrolmonomere in polymerisierter Form. Die polymeren Bindemittel haben eine Tg im Bereich von +40 bis +120°C und ein Molekulargewicht von 10.000 bis 120.000. US-Patent Nr. 5,360,567 offenbart eine Reinigungsmitteltablette, beschichtet mit einem polymeren Bindemittel, nämlich Polyethylenglycol, das außerdem als Lösungsvermittler wirken kann, indem die Struktur der Tablette gesprengt wird, wenn die Tablette in Wasser getaucht wird. Das '567-Patent lehrt jedoch, daß es für das/den Bindemittel/Lösungsvermittler sehr vorteilhaft ist, die Reinigungsmatrixteilchen eher zu beschichten oder zu umhüllen, als es/ihn mit ihnen zu mischen. Offensichtlich sind alternative Pellethilfsmittel noch immer gefragt, Pellethilfsmittel, die mehr als einen Funktionalitätstyp aufweisen und die Pellets mit Verbesserungen in bezug auf die Tablettenfestigkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit in wäßrigen Medien bereitstellen. Ein einzelnes, multifunktionelles Material, das bei der Herstellung eines verdichteten Pellets, einem Pellet, das sich in wäßrigen Medien schnell auflöst und das ausreichende mechanische Festigkeit aufweist, um Brechen während der

Lagerung, des Versands und der Handhabung zu widerstehen, hilfreich sein kann, wäre von substantiellem Nutzen.

[0006] Die Erfinder haben ein granuliertes polymeres Pellethilfsmittel entdeckt, das überraschenderweise als ein Bindemittel, als ein Lösungsvermittler und ein Saugmittel in einem festen Material fungiert. Die vorliegende Erfindung stellt neue Pellethilfsmittel in Form von granulierten Zusammensetzungen, die bei der Verarbeitung von Pellets durch direkte Komprimierung verwendet werden, bereit. Pellets, die mit solchen Feststoffzusammensetzungen verarbeitet wurden, haben eine ausreichende mechanische Festigkeit, so daß sie ohne Brechen gehandhabt und gelagert werden können, aber sich beim Kontakt mit Wasser dennoch schnell lösen. Das Pellethilfsmittel kann zu jeder Stufe des Pelletisierverfahrens vor der Pelletverdichtung eingeschlossen werden, und das Pellethilfsmittel kann gegebenenfalls mit anderen funktionellen Additiven coganuliert sein.

[0007] Die vorliegende Erfindung in ihren verschiedenen Aspekten ist, wie in den anhängenden Ansprüchen dargelegt.

[0008] In einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine granuliert Zusammensetzung als ein Pellethilfsmittel für das Binden eines oder mehrerer Bestandteile bereitgestellt und dann zu einem Pellet verdichtet, wobei das Pellet eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist und sich schnell auflöst, wenn es mit einem wäßrigen System kontaktiert wird, wobei die Zusammensetzung: (a) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$; (b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und (c) 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe umfaßt, wobei die Körnchen eine Teilchengröße im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

[0009] In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines granulären multifunktionellen Pellethilfsmittels bereitgestellt, umfassend die Schritte: (a) Vormischen von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe; (b) Sprühen von 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$ auf die vorgemischten Feststoffe, um eine Teilchengröße im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$ zu erreichen.

[0010] In einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines multifunktionellen Pellethilfsmittels bereitgestellt, umfassend die Schritte: (a) Herstellen einer Aufschlammung von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$; und (b) Sprühen der Aufschlammung auf 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe, um eine Teilchengröße im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$ zu erreichen.

[0011] In einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines festen Pellets mit hoher mechanischer Festigkeit bereitgestellt, welches Lagerung und Handhabung ohne Bruch widerstehen kann, und welches sich bei Kontakt mit einem wäßrigen System schnell auflöst, welches die Schritte umfaßt:

(a) das Mischen von 90 bis 99,75 Gew.-% einer Vielzahl an Bestandteilen und 0,25 bis 10 Gew.-%, wie 0,25 bis 5 Gew.-%, einer granulierten multifunktionellen Pellethilfsmittelzusammensetzung, wobei das Pellethilfsmittel (i) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$; (ii) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und (iii) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe umfaßt, wobei die Teilchengröße des Pellethilfsmittels im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$ liegt; (b) das Verdichten des Gemisches von Bestandteilen und Pellethilfsmittel unter Bildung eines Pellets.

[0012] Die feste Pellethilfsmittelzusammensetzung, die gemäß der vorliegenden Erfindung nutzbringend eingesetzt wird, umfaßt ein oder mehrere Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymer(e) auf Acrylbasis, einen oder mehrere anorganische(n) Feststoff(e) und einen oder mehrerer organische(n) Feststoff(e). Die Erfinder haben entdeckt, daß die Kombination ein Pellethilfsmittel liefert, das nicht nur als ein Bindemittel fungiert, sondern außerdem als ein Lösungsvermittler, ein Saugmittel und Kombinationen davon wirkt, daher die Charakterisierung „multifunktionelles Pellethilfsmittel“. Geeignete anorganische Feststoffe, aus denen das Pellethilfsmittel besteht, umfassen beispielsweise Zeolithe; Tone; Alkali- oder Erdalkalimetallsilikate, wie Alumosilikate; Siliziumdioxid; Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat und Magnesiumcarbonat; Alkali- und Erdalkalimetallcitrate, wie Natriumcitrat und Calciumcitrat; Alkali- und Erdalkalimetallacetate, wie Natriumacetat. Geeignete organische Feststoffe, aus denen das Pellethilfsmittel besteht, umfassen beispielsweise

se Polymerdispergiermittel, wie Poly(meth)acrylat; Saccharide, wie Dextrose, Glucose, Saccharose, Maltose, Fructose, Cyclodextrin und Cyclodextrinderivate; Polysaccharide, wie Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Cellulosederivate, wie Natriumcarboxymethylcellulose, Celluloseether, Methylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, vernetzte Cellulosederivate.

[0013] Die gemäß der vorliegenden Erfindung nutzbringend eingesetzten Polymere können in Wasser löslich oder unlöslich sein; wobei die, die in Wasser unlöslich sind, vorzugsweise ohne weiteres in Wasser dispergierbar sind. Wie hierin verwendet, gibt der Ausdruck „wasserlöslich“, wie auf Monomere angewandt, an, daß das Monomer eine Löslichkeit von mindestens 1 Gramm pro 100 Gramm Wasser, vorzugsweise mindestens 10 Gramm pro 100 Gramm Wasser und stärker bevorzugt mindestens etwa 50 Gramm pro 100 Gramm Wasser hat. Der Ausdruck „wasserunlöslich“, wie auf Monomere angewandt, bezieht sich auf monoethylenisch ungesättigte Monomere, die unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation geringe oder sehr geringe Löslichkeit besitzen, wie in US-Patent Nr. 5,521,266 beschrieben. Ein wäßriges System bezieht sich auf jede Lösung, die Wasser enthält.

[0014] Geeignete Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis, die gemäß der vorliegenden Erfindung nutzbringend eingesetzt werden, werden aus einem oder mehreren der folgenden Monomere hergestellt: (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylatester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat oder t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Iso-bornyl(meth)acrylat und (Meth)acrylatester von Alkylenglycolen, Polyalkylenglycolen und (C_1-C_{30}) -Alkyl-substituierten Polyalkylenglycolen, umfassend Ester der Formel $CH_2=CR_1-CO-O(CH_2CHR_3O)_m(CH_2CH_2CHR_3O)_nR_2$, worin $R_1 = H$ oder Methyl; $R_2 = H$ oder C_1-C_{30} -Alkyl; $R_3 = H$ oder C_1-C_{12} -Alkyl, $m = 0 - 40$, $n = 0 - 40$ und $m + n \geq 1$, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; C_1-C_{30} -Alkyl-substituierten Acrylamiden; Vinylsulfonat, Acrylamidopropansulfonat; Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Alkylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Allyl-enthaltenden Monomeren; aromatischen Vinylverbindungen, wie Styrol, substituierten Styrolen; Butadien; Acrylnitril; Monomeren, enthaltend Acetoacetoxy-funktionelle Gruppen, wie Acetoacetoxyethylmethacrylat; Vinylester einer gesättigten Carbonsäure, z. B. Acetat, Propionat, Neodecanoat; Säure- oder Base-enthaltenden Monomeren, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat; oder Kombinationen davon. Zusätzlich können Vernetzungs- und Pfropfmonomere wie 1,4-Butylenglycolmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Divinylbenzol oder Kombinationen davon verwendet werden. Wie hierin verwendet, ist mit „(Meth)acrylat“ oder „(Meth)acryl“ entweder ein Acrylat oder Methacrylat für „(Meth)acrylat“ und Acryl oder Methacryl für „(Meth)acryl“ gemeint.

[0015] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymere auf Acrylbasis können unter Verwendung von Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisationstechniken hergestellt werden. Alternativ kann auch ein Mehrphasenpolymer, gelöst oder dispergiert in Wasser, verwendet werden. Mit „Mehrphasen“-Polymer meinen wir Polymerteilchen mit mindestens einer inneren Phase oder „Kern“-Phase und mindestens einer äußeren oder „Hüllen“-Phase. Die Phasen der Polymere sind inkompatibel. Mit „inkompatibel“ meinen wir, daß die innere und die äußere Phase unter Verwendung von dem Fachmann bekannten Techniken unterscheidbar sind. Beispielsweise ist die Verwendung von Rasterelektronenmikroskopie und Färbetechniken zum Hervorheben von Unterschieden in den Phasen eine solche Technik. Die morphologische Konfiguration der Phasen der Polymere kann beispielsweise Kern/Hülle; Kern/Hüllenteilchen mit Hüllenphasen, die den Kern unvollständig einkapseln; Kern/Hülle mit einer Vielzahl von Kernen oder interpenetrierenden Netzwerkteilchen oder Phasen, die eine Vielzahl von harten und weichen Phasen enthalten, sein. Die erste Phase kann ein „weiches“ Polymer mit einer Tg im Bereich von -20 bis $+95^\circ\text{C}$, vorzugsweise einer Tg im Bereich von -1 bis $+95^\circ\text{C}$, umfassen. Solche Innerphasenpolymere können polymerisierte Reste von einem oder mehreren der folgenden Monomere umfassen: (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylatester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Iso-butyl(meth)acrylat oder t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Iso-bornyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; (Meth)acrylatester, beispielsweise, wo die Estergruppe ein Polyalkylenoxid oder ein C_1-C_{30} -Alkoxyalkylpolyalkylenoxid ist; C_1-C_{30} -Alkyl-substituierte Acrylamide; Vinylsulfonat, Acrylamidopropansulfonat; Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Alkylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Allyl-enthaltende Monomere; aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, substituierte Styrole; Butadien; Acrylnitril; Monomere, enthaltend Acetoacetoxy-funktionelle Gruppen, wie Acetoacetoxyethylmethacrylat; Vinylester einer gesättigten Carbonsäure, z. B. Acetat; Propionat, Neodecanoat; Säure- oder Base-enthaltende Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat. Ferner können Vernetzungs- und Pfropfmonomere wie 1,4-Butylenglycolmethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Divinylbenzol oder Kombinationen davon verwendet werden.

[0016] Die äußere Phase (manchmal als „Hülle“ betrachtet, wenn sie die innere Phase einkapselt) des Mehrphasenpolymers kann entweder:

- i) ein Polymer mit einem relativ hohen Tg-Wert, beispielsweise +40 bis 160°C, was die äußere Phase relativ hart macht, wobei die äußere Phase polymerisierte Reste von einem oder mehreren der folgenden Monomere umfassen kann: (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylatester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Iso-butyl(meth)acrylat oder t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Iso-bornyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat; (Meth)acrylatester, beispielsweise, wo die Estergruppe ein Polyalkylenoxid oder ein C₁-C₃₀-Alkoxympolyalkylenoxid ist; C₁-C₃₀-Alkyl-substituierte Acrylamide; Vinylsulfonat, Acrylamidopropansulfonat; Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Alkylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Allyl-enthaltende Monomere, Sulfonate; aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, substituierte Styrole; Butadien; Acrylnitril; Monomere, enthaltend Acetoacetoxy-funktionelle Gruppen, wie Acetoacetoxyethylmethacrylat; Viny-lester einer gesättigten Carbonsäure, z. B. Acetat, Propionat, Neodecanoat; Säure- oder Base-enthaltende Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat; oder
- ii) ein Polymer mit einem hohen Säuregehalt, beispielsweise ein Polymer, wobei 10 bis 60 Gew.-% des Polymers beispielsweise (Meth)acrylsäure, vorzugsweise 10 bis 50% Methacrylsäure, sind und das eine Tg im Bereich von -30 bis > 100°C aufweist. In einigen Fällen kann dies eine relativ weiche äußere Phase ergeben und es wird angenommen, daß es nicht ausschließlich eine „Hülle“ ist. Geeignete Außerphasenpolymere dieses Typs sind in EP 0 576 128 A und US-Patent Nr. 4,916,171 beschrieben.
- iii) Polyvinylalkohol umfassen. Es wurde herausgefunden daß dieser Alkohol, wenn er als Außenschicht verwendet wird, verschiedene Copolymere mit Tgs im Bereich von -20 bis +95°C stabilisiert, beispielsweise Vinylacetathomopolymer; Vinylacetat/Ethylencopolymer; Vinylacetat/Ethylen/Acrylsäure- oder -estercopolymer; Vinylacetat/Acrylsäure- oder -estercopolymer, wie die in US-Patent Nr. 4,921,898 und 3,827,996 offenbarten, aber nicht auf diese beschränkt.

[0017] Das Emulsionspolymer hat einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 20 bis 1000 Nanometer, vorzugsweise von 70 bis 300 Nanometer. Die Teilchengrößen hierin sind die unter Verwendung eines Brookhaven Model BI-90 Teilchengrößenanalysators, hergestellt von Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville NY, bestimmten, die als „effektiver Durchmesser“ angegeben werden. Ferner werden Emulsionspolymere mit multimodaler Teilchengröße in Erwägung gezogen, wobei zwei oder mehr verschiedene Teilchengrößen oder sehr breite Verteilungen bereitgestellt werden, wie in den US-Patenten Nr. 5,340,858; 5,350,787; 5,352,720; 4,539,361 und 4,456,726 gelehrt.

[0018] Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „sequentiell emulsionspolymerisiert“ oder „sequentiell emulsionserzeugt“ auf Polymere (einschließlich Homopolymere und Copolymere), die in einem wäßrigen Medium durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart der dispergierten Polymerteilchen eines zuvor gebildeten Emulsionspolymers hergestellt werden, so daß die zuvor gebildeten Emulsionspolymere in bezug auf die Größe zunehmen, indem ein emulsionspolymerisiertes Produkt einer oder mehrerer fortlaufender Monomerchargen, die in das die dispergierten Teilchen des vorgebildeten Emulsionspolymers enthaltende Medium eingeführt werden, darauf abgeschieden wird.

[0019] Bei der sequentiellen Emulsionspolymerisation des Mehrstufenemulsionspolymers wird der Ausdruck „Impf“-Polymer in bezug auf eine wäßrige Emulsionspolymerdispersion verwendet, die die anfänglich gebildete Dispersion sein kann, daß heißt, das Produkt einer einzelnen Stufe der Emulsionspolymerisation, oder sie kann die Emulsionspolymerdispersion sein, erhalten am Ende irgendeiner darauffolgenden Stufe außer der letzten Stufe der sequentiellen Polymerisation.

[0020] Die Glasübergangstemperatur („Tg“) des Emulsionspolymers beträgt typischerweise -60°C bis 100°C, vorzugsweise -20°C bis 50°C, wobei die Monomere und die Mengen der Monomere, die so ausgewählt sind, um den gewünschten Polymer-Tg-Bereich zu erreichen, in der Technik allgemein bekannt sind. Die hierin verwendeten Tgs sind die unter Verwendung der Fox-Gleichung berechneten (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Band 1, Ausgabe Nr. 3, Seite 123 (1956)), daß heißt, zur Berechnung der Tg eines Copolymers der Monomere M1 und M2,

$$1/Tg(ber.) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2),$$

wobei

Tg(ber.) die für das Copolymer berechnete Glasübergangstemperatur ist,
w(M1) die Gewichtsfraktion von Monomer M1 in dem Copolymer ist,

w(M2) die Gewichtsfraktion von Monomer M2 in dem Copolymer ist,
 Tg(M1) die Glasübergangstemperatur des Homopolymers von M1 ist,
 Tg(M2) die Glasübergangstemperatur des Homopolymers von M2 ist,
 wobei alle Temperaturen in °K angegeben sind.

[0021] Die Glasübergangstemperaturen von Homopolymeren sind beispielsweise in „Polymer Handbook“, herausgegeben von J. Brandrup und E. H. Immergut, Interscience Publishers, zu finden.

[0022] Mit „aktiver Bestandteil“ meinen wir irgendein Material, das den Nutzen und die Funktion eines Pellets besitzt, das solch einen aktiven Bestandteil in einer bestimmten Anwendung oder einem bestimmten Verfahren enthält. Der aktive Bestandteil kann beispielsweise ein Material umfassen, daß Aktivität als ein Pharmazeutikum, eine Agrochemikalie, ein Wasserbehandlungsmittel, ein Wasserweichmacher, ein Gewebeweichmacher, ein Wäschedetergens, ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, ein Oberflächenpoliermittel, ein Polierabziehmittel, ein Biozid, ein Stonewashing-Mittel oder ein Abflußleitungsreinigungsmittel aufweist.

[0023] Es wird angenommen, daß das Pellethilfsmittel unter den Tablettenherstellungsbedingungen allein oder in co-granulierter Form eine Klebverbindung zwischen den aktiven Körnchenbestandteilen in der Pelletzusammensetzung erzeugt, was dabei hilft, die Integrität des Pellets vom Herstellungszeitpunkt an, über die Lagerung, bis zur Verwendung durch den Verbraucher aufrechtzuerhalten.

[0024] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Pellets, die, zusätzlich zu dem multifunktionalen Pellethilfsmittel, aktive Bestandteile enthalten, die Aktivität als Wäsche- oder Geschirrspüldetergens und/oder Reinigungsmittel für harte Oberflächen besitzen, die zusammen als reinigungsaktive Verbindungen bezeichnet werden. Die Gesamtmenge an Additiven kann 0,1 bis 25 Gew.-% des Pellets, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% des Pellets betragen. Solche Pellets werden typischerweise ebenso einen oder mehrere andere Bestandteil(e) enthalten, die Aufbaustoffe, geeigneterweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 80 Gew.-%; Bleichmittel; Verarbeitungsadditive; Hilfsmittel; Enzyme; Kesselsteingegenmittel; Emulgatoren; oberflächenaktive Mittel; Seifen; Dispergiermittel; Zeolithe; Entfettungsmittel; Antischaummittel; Phosphate; Phosphonate; optische Aufheller; Füllstoffe; Streckmittel; Schmutzentferner; Enfflockungsmittel; Antikoagulationsmittel; Antiverlaufsmittel; Lösungsvermittler, einschließlich beispielsweise wasserquellbare Polymere; wasser-absorbierende Polymere; wassermittführende Mittel, wie Cellulose; Weichmacher oder Koaleszenzmittel, beispielsweise Alkylenglycolalkylether, aromatische Glycolether, Alkylpolyglucoside, Polysiloxane, Alkohole und Alkylesteracetate; Verdünnungsmittel und Träger umfassen. Einige der oben genannten Bestandteile können ebenso für die Verwendung in Nicht-Reinigungs-Ausführungsformen der Pellets anwendbar sein.

[0025] Das Pellethilfsmittel wird in den Körper der Pellets der Erfindung durch irgendein geeignetes Verfahren eingeführt. Ein bevorzugtes Verfahren besteht aus dem Mischen eines trockenen Gemisches der Pelletbestandteile, umfassend ein oder mehrere Pellethilfsmittel, und dem anschließenden Verdichten des Gemisches in einer Pelletisiermaschine unter Bildung der Pellets.

[0026] Typische Verdichtungslasten für kommerzielle Pellets ohne die Bindemittel der vorliegenden Erfindung können bis zu 2.268 kg (5000 Pfund) betragen. Die Additive der vorliegenden Erfindung gestatten die Bildung derselben Pelletformulierung, wie unter Verwendung geringerer Verdichtungslasten. Die tatsächlich erforderliche Verdichtungslast wird in Abhängigkeit der Größe der Teilchen und der Zusammensetzung der Bestandteile, die das Pellet bilden, variieren.

[0027] Es ist aus der Offenbarung von US-Patent Nr. 5,360,567 bekannt, daß Tabletten, die mit einem polymeren Bindemittel beschichtet sind, nämlich Polyethylenglycol, ebenfalls als Lösungsvermittler fungieren können, indem sie die Struktur der Tablette sprengen, wenn die Tablette in Wasser getaucht wird. Der aufgezeichnete Stand der Technik lehrt ferner, daß es sehr vorteilhaft ist, daß das Bindemittel/der Lösungsvermittler die Reinigungsmatrixteilchen eher beschichtet oder umhüllt, als daß es/er einfach mit ihnen gemischt wird. Die Erfinder haben überraschend entdeckt, daß durch absichtliches Herstellen eines granulierten, polymeren Pellethilfsmittels mit Teilchengrößen, die mit den aktiven Bestandteilen und Füllstoffen, die das Pellet bilden, vergleichbar sind, einen einfachen und effizienteren Ansatz bieten und eine Zusammensetzung mit signifikantem Nutzen ergeben.

[0028] Granulierung ist das Verfahren der Vergrößerung der Größe einer partikulären Zusammensetzung, wobei kleine Teilchen zu größeren, permanenten, einzelnen Aggregaten angehäuft werden, um sie zu freifließenden Teilchen zu machen. Die Granulierung des Pellethilfsmittels, wie es gemäß der vorliegenden Erfindung

nutzbringend eingesetzt wird, bietet die Vorteile, daß a) das Pellethilfsmittel freifließend gemacht wird; b) das Pellethilfsmittel verdichtet wird; c) das Problem des Staubens des Pellethilfsmittels verringert wird und, viel wichtiger, d) das Verfahren zur Herstellung multifunktionaler Pellethilfsmittel ermöglicht wird.

[0029] In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer multifunktionalen Pellethilfsmittelzusammensetzung bereitgestellt, umfassend die Schritte des Vormischens von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe, des Sprühens von 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$ auf die vorgemischten Feststoffe, um eine Teilchengröße im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm zu erreichen.

[0030] In einer Ausführungsform des Verfahrens ist es bevorzugt, daß der anorganische Feststoff ein Zeolith oder ein äquivalentes Material ist, daß das polymere Material ein Copolymer von EHA/MAA oder ein äquivalentes Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymer ist, und daß der organische Feststoff ein Saccharid, wie Dextrose, ist. Die relativen Mengen jeder entsprechenden Komponente, ausgedrückt als Gewichtsprozent, betragen vorzugsweise von 20 bis 30%:20 bis 50%:30 bis 50%; stärker bevorzugt 20:40:40. Die bevorzugte Teilchengröße des granulierten Gemisches der Komponenten, die das Pellethilfsmittel bilden, liegt im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm . Ein stärker bevorzugter Teilchengrößenbereich, der eine höhere Bindungseffizienz bietet, beträgt 200 μm bis 800 μm . Die am stärksten bevorzugte Teilchengröße von Pellethilfsmittelkörnchen liegt im Bereich von 200 μm bis 600 μm .

[0031] In einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer multifunktionalen Pellethilfsmittelzusammensetzung bereitgestellt, umfassend die Schritte des Herstellens einer Aufschlammung von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspension- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$ und des Sprühens der Aufschlammung auf 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe, um eine Teilchengröße im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm zu erreichen.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens ist es bevorzugt, daß der anorganische Feststoff ein Zeolith oder ein äquivalentes Material ist, daß das polymere Material ein Copolymer von EHA/MAA oder ein äquivalentes Emulsionspolymer ist, und daß der organische Feststoff ein Saccharid, wie Dextrose, ist. Die relativen Mengen jeder entsprechenden Komponente, ausgedrückt als Gewichtsprozent, betragen vorzugsweise von 20 bis 30%:20 bis 50%:30 bis 50%; stärker bevorzugt 20:40:40. Die bevorzugte Teilchengröße des granulierten Gemisches der Komponenten, die das Pellethilfsmittel bilden, liegt im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm . Ein stärker bevorzugter Teilchengrößenbereich, der eine höhere Bindungseffizienz bietet, beträgt 200 μm bis 800 μm . Die am stärksten bevorzugte Teilchengröße der Pellethilfsmittelkörnchen liegt im Bereich von 200 μm bis 600 μm .

[0033] Unter Bezug auf den zweiten und dritten Aspekt der Erfindung wird in einer Ausführungsform, die mit einem Herstellungsverfahren in Verbindung steht, die Produktion granulierter Pellethilfsmittel mit höherer Bindungseffizienz in einem Fließbettgranulationsverfahren gesteigert. Die zugrunde liegenden Regeln, die mit Fließbetten verbunden sind, sind die turbulente Strömungs- oder Wirbelströmungssuspension der Feststoffteilchen in Luft. Die Luft hebt die pulverförmigen Bestandteile, die das Pellethilfsmittel bilden, und trennt diese. Das Fließbettgranulationsverfahren kombiniert Trockenmischen, Naßgranulation und Trocknen. Um Flüssigkeiten oder Aufschlämungen in dem Granulationsverfahren unterzubringen, wird eine Sprühdüse irgendwo über dem aufsteigenden Fließbett der pulverförmigen Bestandteile angebracht. Durch das Düsensystem wird eine Flüssigkeit oder Aufschlammung zu dem fluidisierten Pulver zugegeben, um die Granulierung und die gewünschte Teilchengröße der Pellethilfsmittelkörnchen zu erreichen. Die Pellethilfsmittelkörnchen haben vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm . Ein stärker bevorzugter Teilchengrößenbereich, der eine höhere Bindungseffizienz bietet, beträgt 200 μm bis 800 μm . Die am stärksten bevorzugte Teilchengröße der Pellethilfsmittelkörnchen liegt im Bereich von 200 μm bis 600 μm .

[0034] In einer separaten Ausführungsform, die sich auf die ersten drei Aspekte der vorliegenden Erfindung bezieht, wird eine Pellethilfsmittelzusammensetzung aus einem oder mehreren Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymer(en) auf Acrylbasis hergestellt und enthält keine anorganischen Feststoffe oder organischen Feststoffe. Die polymeren Pellethilfsmittel können durch Gefriertrocknen oder Sprühtrocknen hergestellt werden. Eine größere Menge, 1 bis 2 Gew.-% mehr, polymeres Pellethilfsmittel ist zur Herstellung von Pellets erforderlich, im Vergleich zu dem granulierten, polymeren Pellethilfsmittel, das bei der Herstellung von Pellets verwendet wird.

[0035] In einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines festes Pellets mit hoher mechanischer Festigkeit bereitgestellt, welches Lagerung und Handhabung ohne Bruch widerstehen kann, und welches sich bei Kontakt mit einem wäßrigen System schnell auflöst, welches die Schritte des Mischens von 90 bis 99,75 Gew.-% eine Vielzahl an Bestandteilen und 0,25 bis 10 Gew.-%, wie 0,25 bis 5 Gew.-%, eines multifunktionellen Pellethilfsmittels, wobei das Pellethilfsmittel (i) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis +95°C; (ii) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe; und (iii) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe umfaßt, wobei die Teilchengröße des Pellethilfsmittels im Bereich von 100 µm bis 3.000 µm liegt; und des Verdichtens des Gemisches von Bestandteilen und Pellethilfsmittel unter Bildung eines Pellets umfaßt.

[0036] In einer Ausführungsform dieses Verfahrens ist es bevorzugt, daß eine Vielzahl an Bestandteilen zur Herstellung eines Reinigungsmittels verwendet wird. Typische Bestandteile, die ein Reinigungsmittel ausmachen, sind in den US-Patenten Nr. 5,883,061 und 5,360,567 zu finden, deren Inhalte in der vorliegenden Erfindung nutbringend eingesetzt werden. Das Pellethilfsmittel ist eine Zusammensetzung, die ein Zeolith oder ein äquivalentes Material, ein Copolymer von EHA/MAA oder ein äquivalentes Emulsionspolymer und ein Saccharid, wie Dextrose, umfaßt. Die relativen Mengen jeder entsprechenden Komponente, ausgedrückt als Gewichtsprozent, beträgt vorzugsweise 20:40:40. Die Menge des Pellethilfsmittels, basierend auf dem Gesamtgewicht der Bestandteile, die das Pellet bilden, liegt im Bereich von 0,25 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%. Die Pellethilfsmittelkörnchen haben vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 100 µm bis 3.000 µm. Ein stärker bevorzugter Teilchengrößenbereich, der eine höhere Bindungseffizienz bietet, beträgt 200 µm bis 800 µm. Die am stärksten bevorzugte Teilchengröße der Pellethilfsmittelkörnchen liegt im Bereich von 200 µm bis 600 µm.

[0037] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der Erfindung und der durch die Testverfahren erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Bestimmung der mechanischen Festigkeit der Pellets (diametrale Bruchspannung)

[0038] Die diametrale Bruchspannung, daß heißt, die Menge an auf das Pellet pro Flächeneinheit angewandter Kraft (Kilopascal, kPa) zum Zeitpunkt des Pelletbruchs, wurde bestimmt, indem langsam eine kontinuierlich gesteigerte Last auf ein Pellet mit einem bekannten Durchmesser und einer bekannten Dicke bis zum Versagen der Komprimierung (Brechen) angewandt wurde. Die diametrale Bruchspannung, X, wurde gemäß der Gleichung:

$$X = 2L/dh\pi,$$

worin L = angewandte Last zum Zeitpunkt des Bruchs, d = Pelletdurchmesser und h = Pelletdicke, berechnet.

Bestimmung der Pelletbröckligkeit

[0039] Die Pelletbröckligkeit wurde unter Verwendung einer Bröcklichkeitstestvorrichtung, die aus einem dicken Glaszylinder, 15 cm im Durchmesser, mit drei gleich beabstandeten Glaskerben, ungefähr 2 cm hoch, bestand, gemessen. Pellets wurden in die Vorrichtung gegeben und unter einer festgelegten Geschwindigkeit getrommelt. Die Bröckligkeit wurde in Einheiten von Sekunden, die zum Berechnen der Pellets notwendig waren, gemessen.

Prüfung der Auflösungsgeschwindigkeit der Pellets in Wasser

[0040] Jedes Pellet (8 g oder 40 g) wurde in einem Metalldrahthalter plaziert und in der Mitte eines Bechers gehalten. Vier Liter Leitungswasser (Härte 150 ppm) mit Umgebungstemperatur (20–25°C) wurden zu dem Becher zugegeben. Das Wasser wurde nicht gerührt (d. h. statisch), und die Zeit, die das Pellet für das vollständige Lösen aus dem Halter benötigte, wurde bestimmt.

Herstellung von Pellets mit Pellethilfsmitteln der vorliegenden Erfindung, die darin als Bindematerialien eingeschlossen sind.

Direkte Verdichtung von Reinigungspellets unter Verwendung von Pellethilfsmitteln als Trockenbindemittel.

[0041] Getrocknete, polymere Pellethilfsmittel mit verschiedenen prozentualen Gewichten (wie in der nach-

stehenden Tabelle angegeben) wurden gründlich mit generischen Reinigungskörnchen gemischt und in einen Edelstahlzylinder (Durchmesser 2,8 cm) gegeben. Eine Kolbenstange wurde in den Zylinder eingeführt und die Baueinheit zwischen der unteren und der oberen Platte einer Carver-Laborpelletpresse plaziert. Eine spezifizierte Belastungsspannung wurde auf das Pellet bei Umgebungstemperatur angewandt, und das Pellet wurde aus dem Zylinder entfernt. Eine Reihe von Verdichtungsdrücken wurde verwendet, und die diametrale Bruchspannung, Bröckligkeit und Pelletauflösungszeit (bestimmt, wie oben beschrieben) werden in den nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

BEISPIELE 1–4

[0042] Die gefriergetrockneten Emulsionspolymere 1–4 wurden als Pellethilfsmittelzusammensetzungen zur Herstellung von Pellets eingesetzt, wie in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I. Polymerhilfsmittel für Pellets: gefriergetrocknete Polymeradditive (bei Verwendungsgehalten von 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpelletgewicht)

Probe	Zusammensetzungen	Tg (°C)	Morphologie	Härte (kPa)	Bröckligkeit (s)
1	30 MAA/70 EHA	1	faserig	9,31	34
2	53EA/19MMA/10HEM/18MAA	53	flockig	24,87	360
3	32EA/40MMA/10HEMA/18MAA	89	Pulver flockig	11,09 15,49	12 36
4	25BA/47MMA/10HEMA/18MAA	95	Pulver flockig	9,49 NA	8 54
			Pulver	7,71	4

Schlüssel:

EA = Ethylacrylat
 BA = Butylacrylat
 MMA = Methylmethacrylat
 MAA = Methacrylsäure
 EHA = 2-Ethylhexylmethacrylat
 HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

[0043] Tabelle I faßt Polymere, synthetisiert aus verschiedenen Kombinationen von Monomeren in gefriergetrockneter Form, zusammen, die eine hohe Bindungseffizienz zeigen, als Hilfsmittel für Reinigungstabletten unter Verwendung direkter Komprimierung. Die Pellets enthielten 3 Gew.-% einer speziellen polymeren Pellethilfsmittelzusammensetzung. Die Leistung eines speziellen polymeren Pellethilfsmittels scheint direkt mit der Morphologie des Polymers, das die Pellethilfsmittelzusammensetzung ausmacht, in Verbindung zu stehen. Die Bindungseffizienz von Pellethilfsmitteln, die eine „flockige“ Morphologie zeigen, ist beträchtlich höher als bei den gleichen Pellethilfsmitteln, die eine „Feinpulver“-Morphologie zeigen.

[0044] Die in Tabelle I zusammengefaßten Emulsionscopolymere zeigten eine breite Glasübergangstemperatur, von 1°C bis 95°C. Ein nützlicher Tg-Bereich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung liegt im Bereich von –20°C bis 95°C. Alle aus den polymeren Pellethilfsmitteln hergestellten Pellets zeigten die gleichen mechanischen Festigkeiten, wie durch Bröcklichkeitstests bestimmt. Morphologische Unterschiede bei den Pellet-hilfsmitteln scheinen den größten Einfluß auf die mechanische Festigkeit der resultierenden Pellets zu haben.

BEISPIELE 5–7

[0045] Die Beispiele 5–7 sind sprühgetrocknete EHA/MAA-Copolymere mit einer Reihe an Teilchengrößen,

die zur Herstellung von Pellethilfsmitteln verwendet werden, wie in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II. sprühgetrocknete polymere Pellethilfsmittel

	Bröckligkeit (s) bei Verdichtungslast			Teilchengröße	Schüttdichte
		(lb)*		(μm)	(g/ml)
Probe	112,4 kg	226,8 kg	453,6 kg		
(EHA/MAA)	(250 lb)	(500 lb)	(1000 lb)		
Kontrolle (kein EHA/MAA)	5	13	27	NA	NA
5	67	179	297	40	0,309
6	8	8	80	100	0,36
7	23	96	145	100	0,29

*(bei Verwendungsgehalten von 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpelletgewicht)

[0046] Tabelle II faßt die Leistungsdaten für sprühgetrocknete polymere Pellethilfsmittel zusammen. Die Proben in Tabelle II besitzen dieselben Polymerzusammensetzungen, weisen jedoch unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wie Teilchengrößen und Schüttdichte, auf. Probe 5 hat eine kleinere Teilchengröße (40 μm) und zeigt die höchste Bindungseffizienz in Bezug auf Bröckligkeit und eine gleichzeitige Verbesserung der mechanischen Festigkeit in dem resultierenden Pellet. Die Proben 6 und 7 haben dieselbe Teilchengröße (100 μm), aber unterschiedliche Schüttdichten. Probe 7 zeigt eine höhere Bindungseffizienz und eine höhere mechanische Festigkeit in dem resultierenden Pellet. Es scheint, daß die Bindungseffizienz eines speziellen Pellethilfsmittels stark mit seiner Schüttdichte korreliert. Je geringer die Schüttdichte, desto höher die Bindungseffizienz. Die mikroskopische Analyse zeigt, daß eine Mehrheit der Polymerteilchen, die das Pellethilfsmittel bilden, „Ballon“- oder „Hohlraum“-Strukturen/Morphologien zeigte. Unter Tablettenverdichtungsbedingungen zerfallen die Hohlraumstrukturen in kleinere Teilchen, wobei sich dadurch ihre Oberfläche erhöht. Der Effekt der Zugabe eines solchen Pellethilfsmittels stellt ein robusteres Pellet mit verbesserter mechanischer Festigkeit bereit. Wenn die Schüttdichte für ein gegebenes polymeres Pellethilfsmittel sinkt, steigt der Prozentsatz der „Ballon“-Struktur, wodurch sich daher seine Bindungseffizienz erhöht, wie es die mechanische Festigkeit des resultierenden Pellets tut, wie in Tabelle II für die Beispiele 6 und 7 gezeigt.

BEISPIELE A–O

[0047] Die Beispiele A–O sind granuliert polymere Pellethilfsmittel, die zur Herstellung von Pellets verwendet werden, wie in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

[0048] In den Beispielen A–O wurden polymere Co-Körnchen durch Granulieren verschiedener Polymeremulsionen mit einigen anorganischen und organischen Feststoffen, wie Zeolith, wasserfreier Soda, synthetischem SiO_2 , Dextrose und Stärken, hergestellt. Die Granulate wurden in einer Kitchen-Aid-Vorrichtung hergestellt und in einer Fließbettvorrichtung bei 50°C getrocknet. Die Bindungseffizienz der resultierenden Körnchen wurde getestet, und die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

Tabelle III. Beispiele co-granulierter polymerer Pellethilfsmittel

Bei-spiel	Feststoff 1 (PS, μm)	zugegebe- ne Menge	Emulsi- on/Fest- stoff 2	zugegebe- ne Menge	Filter	Bemer- kungen	Bröcklig- keit (s) 113,4 kg(250 lb) Last*
-----------	-------------------------------------	-----------------------	--------------------------------	-----------------------	--------	------------------	---

A	sprühgetrocknete Probe 1 Pulver (20 µm)	20 g	Probe 1	10 g	ja	Klumpen nach der Filtration	5 s
B	Zeolex™ 7A	20 g	Probe 1	10 g	ja	freifließendes Pulver	3 s
C	Zeolex™ 7A	20 g	Probe 1	20 g	ja	freifließendes Pulver	3 s
D	Pregel™ Corn Starch	40 g	Probe 1	30 g	nein	erfordert Brechen w/Wa-ring-Mischer freifließendes Pulver	453,6 kg-(1000 lb) Last 56s
E	sprühgetrocknete Probe 1 (100 µm)	20 g	Zeolith + Probe 1	5 g 10 g	ja	freifließendes Pulver	12 s
F	sprühgetrocknete Probe 1 (20 µm)	20 g	Na Carb + Probe 1	5 g 5 g	ja	freifließendes Pulver	8 s
G	sprühgetrocknete Probe 1 (100 µm)	20 g	Na Carb + Probe 1	5 g 5 g	ja	freifließendes Pulver	3 s
H	sprühgetrocknete Probe 1 (20 µm)	20 g	Na Carb + Probe 1	10 g 5 g	ja	freifließendes Pulver	12 s 453,6 kg (1000 lb) 30 s
I	sprühgetrocknete Probe 3	20 g	Hubersorb™ 600 + Probe 3	5 g 25 g	ja	granuliert, dann bei 50°C für 20 min fließbettgetrocknet	19 s 24 s
J	sprühgetrocknete Probe 3	20 g	Zeolex™ 7A + Probe 3	5 g 35 g	ja	granuliert, dann bei 50°C für 20 min fließbettgetrocknet	37 s
Schlüssel: Zeolex™ 7A= Zeolith, Na Carb = Natriumcarbonat, Hubersorb™ 600 = synthetisches SiO ₂ . Zeolex™ und Hubersorb™ sind Marken der J. M. Huber Corporation.							
Pregel™ Corn Starch = vorgelatinierte Maisstärke. Pregel™ Corn Starch ist ein Produkt der Grain Processing Corporation.							
*(bei Verwendungsgehalten von 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpelletgewicht)							

Tabelle IV. Beispiele co-granulierter polymerer Pellethilfsmittel

Beispiel	Feststoff 1	zugegebene Menge	Emulsion/Feststoff 2	zugegebene Menge	Teilchengrößenbereich (µm)	Bröcklichkeit* bei 70 kg/cm ² (1000 psi)(s)
K	Camdex™	20,06 g	Zeolex™ 7A + Probe 1	10g 18,17 g	150–250	80
L	Camdex™	5g	Zeolex™ 7A + Probe 1	15,1 g 23,27 g	150–355	49
M	Tapioca Starch™	5,05 g	Zeolex™ 7A + Probe 1	15,08 g 26,29 g	150–355	42
N	Stadex™ 125	5,01 g	Zeolex™ 7A + Probe 1	15g 31,95 g	150–355	55
O	Pure-Dent™ B810	5,02 g	Zeolex™ 7A + Probe 1	15 g 26 g	355–1400	52
*(bei Verwendungsgehalten von 6 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpelletgewicht)						

Schlüssel:

Camdex = Dexstrate (95% Dextrose, 5% Stärke). Camdex™ ist ein Penn West-Produkt.

Stadex™ 125 = Dextrin. Stadex™ ist ein National Starch-Produkt.

Pure-Dent™ B810 = Maisstärke. Pure-Dent™ ist ein Grain Processing Corporation-Produkt.

Tapioca Starch™ ist ein Produkt aus Thailand.

[0049] Das Granulierungsverfahren wird nutzbringend und vorzugsweise gemäß der Erfindung zur Herstellung multifunktionaler, polymerer Pellethilfsmittel mit verbesserten Fließeigenschaften und reduziertem Staubverhalten eingesetzt. Tabelle III zeigt, daß eine Vielzahl anorganischer und organischer Feststoffe zur Formulierung von Pellethilfsmitteln mittels des Granulationsverfahrens verwendet werden kann. Die resultierenden co-granulierten Pellethilfsmittel zeigen hohe Bindungseffizienzen für die Bestandteile, aus denen ein Pellet besteht. Ein polymerer Lösungsvermittler und ein Saugmittel können ebenso mit dem polymeren Bindemittel kombiniert werden, um ein multifunktionelles Pellethilfsmittel herzustellen. Geeignete Lösungsvermittler umfassen beispielsweise superabsorbierende Polymere, wie beispielsweise vernetzte Polyacrylsäure und äquivalente Materialien. Organische Feststoffe wie beispielsweise Dextrose, Cellulosederivate und äquivalente Materialien sind gute Saugmittel, die den Transport von Wasser durch physikalisches Mitführen von Wasser in die Mitte der Pellets erleichtern können, die co-granulierten Pellethilfsmittel können überdies die Auflösungszeit der Tabletten beschleunigen. Co-granulierte Pellethilfsmittel und die zur Formulierung dieser verwendeten Verfahren verringern daher im Vergleich zu trockenen polymeren Pellethilfsmitteln ohne co-granulierte anorganische und organische Feststoffe wesentlich die Produktionskosten, und stellen ferner Pellethilfsmittel mit multifunktionalen Eigenschaften bereit (z. B. Bindemittel, Lösungsvermittler, Saugmittel, Aufheller, usw.), wie in den Tabellen V und VI gezeigt.

Tabelle V. Leistungsdaten für Pellets unter Verwendung co-granulierter Pellethilfsmittel

Tablette (40 g)	Verdichtungslast kg (lb)	Verweilzeit (Sekunden)	Auflösungszeit (min:s)	Bröcklichkeit (min:s)
1% Disintegrant*	2268 (500)	15	> 6 min	
1% Disintegrant* + 2% K	2268 (500)	15	3:20	0:59
1% Disintegrant* + 4% K	2268 (500)	15	2:40	1:53
Disintegrant* = vernetzte Poly(meth)acrylsäure				

[0050] Disintegrant ist ein Produkt der Rohm and Haas Company, registriert unter der Marke Acusol® 772.

[0051] Die Daten in Tabelle V zeigen, daß das co-granulierte Pellethilfsmittel K der vorliegenden Erfindung sowohl die mechanische Festigkeit als auch die Auflösungsgeschwindigkeit der resultierenden Pellets verbessert, wie durch den Bröcklichkeitstest bzw. die Auflösungszeit gemessen. Die Daten zeigen, daß das co-granulierte Pellethilfsmittel als Bindemittel (Erhöhung der mechanischen Festigkeit der resultierenden Pellets) und Lösungsvermittler (Verbessern der Auflösungsgeschwindigkeit der resultierenden Pellets) fungieren kann.

Tabelle VI. Leistungsdaten für Reinigungspellets unter Verwendung co-granulierter Pellethilfsmittel

Generisches Pulverdetergens – Test gegen erneute Abscheidung

Cotton 405	X	Y	Z	Weißindex (WI)	Δ WI
kein Polymer (KONTROLLE)	78,07	81,57	75,53	35,5	
0,5% Acusol® 445N	79,99	84,11	82,08	52,88	17,38
0,5% sprühgetrocknete (SD) Probe 1	77	80,51	75,1	37,11	1,61
0,5% Acusol® 445N/0,5% SD Probe 1	81,4	85,52	82,98	51,88	16,38
1,0% Acusol® 445N	82,35	86,73	86,25	60,75	25,25
1,0% K	80,04	84,03	80,62	47,49	11,99
PE/Baumwolle	X	Y	Z	Weißindex (WI)	Δ WI
kein Polymer	68,15	70,58	62,76	20,4	
0,5% Acusol® 445N	74,99	79,19	78,12	53,33	32,93
0,5% sprühgetrocknete (SD) Probe 1	67,14	69,91	62,73	22,6	2,2
0,5% Acusol® 445N/0,5% SD Probe 1	77,61	82,07	82,43	60,95	40,55
1,0% Acusol® 445N	79,59	84,41	87,87	74,8	54,4
1,0% K	76,9	81,38	81,92	61,2	40,8

[0052] Acusol® 445N ist die registrierte Marke eines Produktes der Rohm and Haas Company, eine Polyacrylsäure und ein bekanntes Polymerdispergiermittel, verwendet in einer Vielzahl von Reinigungsformulierungen gegen die erneute Abscheidung von Calcium auf Gewebe.

[0053] Der Test gegen die erneute Abscheidung wurde unter Verwendung eines Standard-Terg-O-Tometers durchgeführt. In jedem Wäschebad wurden 2 Cotton 405-Kleidungsstücke und 2 Polyester/Baumwoll-Kleidungsstücke in eine 1000-ml-Waschlösung mit einer öligen 5-ml-Schmutzbeladung gegeben. 0,15% generisches Pulverdetergens und 0,5% oder 1,0% polymeres Pellethilfsmittel wurden zu dem Wäschebad mit Waschwasser bei 35°C zugegeben, wobei die Härte des Waschwassers 300 ppm betrug. Drei Waschkreisläufe und drei Spülkreisläufe wurden verwendet, jeder Waschkreislauf betrug 12 Minuten, und jeder Spülkreislauf betrug 3 Minuten. Der Weißindex (WI) der gewaschenen Kleidung wurde geprüft, nachdem die Kleidung getrocknet war.

[0054] Die Ergebnisse in Tabelle VI zeigen, daß mit den polymeren Pellethilfsmitteln der vorliegenden Erfindung eine signifikante Erhöhung des Weißindex erhalten wird. Die Daten zeigen, daß die polymeren Pellet-

hilfsmittel der vorliegenden Erfindung in generischen Reinigungsformulierungen als Dispergiermittel fungieren können.

Patentansprüche

1. Granuläres multifunktionelles Pellet- bzw. Preßlingshilfsmittel, umfassend: (a) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$, (b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und (c) 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe, wobei die Teilchengröße des Pellethilfsmittels im Bereich von 100 μm bis 3.000 μm liegt.

2. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach Anspruch 1, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) aus der Gruppe, bestehend aus Lösungspolymeren auf Acrylbasis, Suspensionspolymeren auf Acrylbasis, Emulsionspolymeren auf Acrylbasis, Sacchariden, Dextrose, Glucose, Saccharose, Maltose, Fructose, Cyclo-dextrinen, Cyclodextrinderivaten, Polysacchariden, Stärke, Stärkederivaten, Cellulose, Cellulosederivaten, Carboxymethylcellulose, Celluloseethern, Methylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, vernetzten Cellulose-derivaten, natürlich vorkommenden Gummis bzw. Kautschuken, Tragantgummi, Gummi arabicum, Zeolithen, Tonen, Alkalimetallsilikaten, Erdalkalimetallsilikaten, Siliziumdioxid, Alkalimetallcarbonaten, Erdalkalimetall-carbonaten, Alkalimetallcitrat und Erdalkalimetallcitrat, Alkalimetallacetaten, Erdalkalimetall-acetaten und Natriumcarboxymethylcellulose, ausgewählt sind.

3. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das bzw. die Po-lymer(e) und der bzw. die organische(n) Feststoff(e) co-granuliert sind.

4. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das bzw. die Lö-sungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymer(e) auf Acrylbasis, der bzw. die anorganische(n) Feststoff(e) und der bzw. die organische(n) Feststoff(e) co-granuliert sind.

5. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Po-lymer bzw. die Polymere aus einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylatestern, C_1 - C_{30} -Alkyl-substituierten Acrylamiden, Vinylsulfonat, Acrylamidopro-pansulfonat, Dimethylaminopropylacrylamid, Alkylvinylethern, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Allyl-haltigen Monomeren, aromatischen Vinylverbindungen, einer substituierten aromatischen Vinylverbin-dung, Butadien, Acrylnitril, ethylenisch ungesättigten Monomeren, welche Acetoacetoxy-funktionelle Gruppen enthalten, Vinylestern von gesättigten Carbonsäuren und Kombinationen davon, hergestellt sind.

6. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Pel-lethilfsmittel zusätzlich zu den Komponenten (a), (b) und (c) eines oder mehrere von
(i) einem Mehrphasenpolymer mit mindestens einem Innerphasenpolymer mit einer Tg in dem Bereich von -85 bis $+35^{\circ}\text{C}$ und mindestens einem Außerphasenpolymer mit einer Tg in dem Bereich von $+40$ bis $+160^{\circ}\text{C}$, oder
(ii) einem Mehrphasenpolymer mit einer inneren Phase, welche ein Polymer mit einer Tg in dem Bereich von -85 bis $+35^{\circ}\text{C}$ umfaßt, und einer äußeren Phase mit einem Carbonsäuregehalt von 10 bis 60 Gew.-% des Mehrphasenpolymers, wobei die äußere Phase eine Tg in dem Bereich von -30 bis $> 100^{\circ}\text{C}$ aufweist, oder
(iii) einem Copolymer mit einer Tg in dem Bereich von -85 bis $+35^{\circ}\text{C}$, welches mit Polyvinylalkohol stabilisiert ist, umfaßt.

7. Pelletzusammensetzung, umfassend einen oder mehrere aktive Bestandteile und von 0,25 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer granulärer multifunktionaler Pellethilfsmittel, wie in einem der vorstehenden An-sprüche beansprucht.

8. Pelletzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei der aktive Bestandteil ein Material mit einer Aktivität als Pharmazeutikum, eine Agrochemikalie, ein Wasserbehandlungsmittel, ein Wasserweichmacher, ein Gewe-beweichmacher, ein Wäschedetergens, ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, ein Oberflächenpoliermit-tel, ein Polierabziehmittel, ein Biozid, ein Stone-washing-Mittel oder ein Abflußleitungsreinigungsmittel ist.

9. Verfahren zum Herstellen eines granulären multifunktionalen Pellethilfsmittels, wie in einem der Ansprü-che 1 bis 6 beansprucht, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt: (a) das Vormischen von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Fest-stoffe, (b) das Sprühen von 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsions-

polymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$ auf die vorgemischten Feststoffe unter Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$.

10. Verfahren zum Herstellen eines granulären multifunktionellen Pellethilfsmittels, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 beansprucht, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt: (a) das Herstellen einer Aufschlammung von 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe und 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$, (b) das Sprühen der Aufschlammung auf 10 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe unter Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$.

11. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Teilchengröße der Körnchen im Bereich von $200\text{ }\mu\text{m}$ bis $800\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

12. Granuläres multifunktionelles Pellethilfsmittel nach Anspruch 11, wobei die Teilchengröße der Körnchen im Bereich von $200\text{ }\mu\text{m}$ bis $600\text{ }\mu\text{m}$ liegt.

13. Verfahren zum Herstellen eines festen Pellets mit hoher mechanischer Festigkeit, welches Lagerung und Handhabung ohne Bruch widerstehen kann, und welches sich bei Kontakt mit einem wäßrigen System schnell auflöst, welches die Schritte umfaßt: (a) das Mischen von 90 bis 99,75 Gew.-% einer Vielzahl an Bestandteilen und 0,25 bis 10 Gew.-% eines granulären multifunktionellen Pellethilfsmittels, wobei das Pellethilfsmittel (i) 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymere auf Acrylbasis mit einer Tg im Bereich von -20°C bis $+95^{\circ}\text{C}$, (ii) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Feststoffe, und (iii) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Feststoffe umfaßt, wobei die Teilchengröße des Pellethilfsmittels im Bereich von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $3.000\text{ }\mu\text{m}$ liegt, (b) das Verdichten des Gemisches von Bestandteilen und Pellethilfsmittel unter Bildung eines Pellets.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen