



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D 3/12
C 11 D 3/37
C 11 D 11/00
C 11 D 17/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

643 882

⑫ Gesuchsnummer: 2631/79

⑫ Anmeldungsdatum: 21.03.1979

⑩ Priorität(en): 21.03.1978 GB 11218/78

⑫ Patent erteilt: 29.06.1984

⑫ Patentschrift
veröffentlicht: 29.06.1984

⑦ Inhaber:
Jeyes Group Limited, Thetford/Norfolk (GB)

⑦ Erfinder:
Eric Dennis Barford, Thetford/Norfolk (GB)
Robin Allstair Gray, Attleborough/Norfolk (GB)
Michael Robert Saul, Hockwold/Norfolk (GB)

⑦ Vertreter:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Genève

⑤ Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittel, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen bestimmungsgemässe Verwendung.

⑦ Verfahren zur Herstellung eines Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittels in Form von Blöcken bzw. Tabletten, wobei eine Mischung aus freifliessenden Teilchen hergestellt wird, die

- a) 5-90 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Bestandteils, der ein oder mehrere organische grenzflächenaktive Mittel enthält,
- b) 0,5-75 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel, die aus der aus Tonen, wasser-löslichen und wasser-dispergierbaren, gelbildenden organischen polymeren Materialien bestehenden Gruppe ausgewählt worden sind,
- c) 0-20 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe,
- d) 0-35 Gew.-% eines Riechstoffbestandteils, der einen festen Riechstoff oder einen flüssigen Riechstoff, gegebenenfalls in Zumischung mit einem festen Absorbens, enthält,
- e) insgesamt 0-75 Gew.-%
 - 1) eines oder mehrerer wasser-enthärtender Mittel oder Chelatbildner,
 - 2) einer oder mehrerer fester wasser-löslicher Säuren,
 - 3) eines oder mehrerer inerten wasser-löslicher Füllstoffe, z.B. anorganische oder polymere organische Füllstoffe (in einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-% der Mischung) und

4) eines oder mehrerer Gleitmittel für die Tabletten (in einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-% der Mischung) und

f) 0-20 Gew.-% eines oder mehrerer Germizide, Fungizide und/oder Chlor freisetzender Mittel, enthält, und die Mischung verpresst wird, um sie zu Blöcken bzw. Tabletten zu verformen.

Tabletten, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, haben zweckmässigerweise ein Gewicht von 20-150 Gramm, insbesondere 30-70 Gramm.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittels in Form von Blöcken bzw. Tabletten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus freifliessenden Teilchen hergestellt wird, die

a) 5–90 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Bestandteils, der ein oder mehrere organische grenzflächenaktive Mittel enthält, und

b) 0,5 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel, die aus der aus Tonen, wasser-löslichen und wasser-dispergierbaren, gelbildenden organischen polymeren Materialien bestehenden Gruppe ausgewählt worden sind, enthält, und die Mischung verpresst wird, um sie zu Blöcken bzw. Tabletten zu verformen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung ferner ein oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:

c) bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe

d) bis 35 Gew.-% eines Riechstoffbestandteils, der einen festen Riechstoff oder einen flüssigen Riechstoff, gegebenenfalls in Zumischung mit einem festen Absorbens, enthält,

e) insgesamt bis 75 Gew.-% einer Mischung

1) eines oder mehrerer wasser-enthärtender Mittel oder Chelatbildner,

2) einer oder mehrerer fester wasser-löslicher Säuren,

3) eines oder mehrerer inerten wasser-löslicher Füllstoffe, z.B. anorganische oder polymere organische Füllstoffe, in einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-% der Mischung, und

4) eines oder mehrerer Gleitmittel für die Tabletten, in einer Menge von nicht mehr als 30 Gew.-% der Mischung, und

f) bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Germizide, Fungizide und/oder Chlor freisetzender Mittel.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung insgesamt 10–90 Gew.-%, vorzugsweise 20–90 Gew.-%, organische grenzflächenaktive Mittel und Bindemittel enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 5–80 Gew.-%, vorzugsweise 5–60 Gew.-% an einem oder mehreren grenzflächenaktiven Mitteln enthält, wobei 10–40 Gew.-% besonders bevorzugt werden.

5. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 1–70 Gew.-%, vorzugsweise 5–60 Gew.-%, an einem oder mehreren Bindemitteln enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Riechstoff ein mikro-eingebetteter Riechstoff ist und in der Mischung in einer Menge von 2–20 Gew.-% vorliegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Riechstoff einen flüssigen Riechstoff darstellt und in der Mischung in einer Menge von 1–10 Gew.-%, in Beimischung mit 1–15 Gew.-% eines festen Absorbens, vorliegt.

8. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 1–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-%, an Farbstoff enthält.

9. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 1–15 Gew.-% eines Germizids enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 20–50 Gew.-%, des Bestandteils e) enthält.

11. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung verpresst wird, um Tabletten eines Gewichts von 20–150 Gramm, vor-

zugsweise 30–70 Gramm, zu erhalten.

12. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Celluloseäther, wie Methylcellulose, Äthylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Äthylhydroxyäthylcellulose, Carboxymethylhydroxyäthylcellulose oder Hydroxyäthylcellulose ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Alginat oder Carrageenat ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein vollständiges synthetisches Polymerisat darstellt, wie einen Polyvinylalkohol, ein wasserlösliches partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polyvinylpyrrolidone, ein wasserlösliches Polymerisat einer äthylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines Salzes davon, ein basen-hydrolysiertes Stärke/Polyacrylnitril-Mischpolymerisat, ein Äthylen/Äthylenoxid-Polymerisat oder ein Carboxypolymethylen.

15. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen grenzflächenaktiven Mittel um ein anionisches grenzflächenaktives Mittel handelt, das aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt worden ist: Alkalimetallsalze von alkyl-substituierten Benzolsulfonsäuren, Alkalimetallsalze von Sulfaten mit langkettigem Alkylrest, Alkalimetalläthersulfate, die von Alkoholen und Alkylphenolen abgeleitet sind, Alkalimetallsulfosuccinate, Alkalimetallsarkosinate und Alkalimetalltauride.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen grenzflächenaktiven Mittel um ein nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel handelt, das aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt worden ist: Alkylendioxyd-kondensate von Fettsäuren, fettalkohol- oder alkyl-substituierte Phenole, Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockmischpolymerisate, Fettsäure-mono- und Di-alkanolamide und Äthoxylate davon und grenzflächenaktive Mittel auf der Basis von Sucrose.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–14, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches grenzflächenaktives Mittel ein kationisches grenzflächenaktives Mittel oder ein amphoterer grenzflächenaktives Mittel eingesetzt wird.

18. Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittel, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

19. Reinigungsmittel nach Anspruch 18, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 2.

20. Verfahren zum Reinigen von Waschräumen, Toiletten sowie Urinbecken, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reinigungsmittel gemäss Anspruch 18 in die Zisterne eingetaucht wird.

Die Erfindung betrifft ein Waschraum- und Toilettenreinigungsmittel in Form von Tabletten oder Blöcken, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittels sowie ein Verfahren zum Reinigen von Waschräumen und Toiletten unter Einsatz eines derartigen Mittels.

Insbesondere betrifft die Erfindung Reinigungsmittel in Form von Blöcken, die in das Spülwasser der Zisterne eines Waschraum- bzw. Toilettenbassins oder Urinbeckens getaucht werden und in dem Wasser langsam aufgelöst werden, wobei sie in den Blöcken enthaltene aktive Bestandteile an das Wasser abgeben, wobei diese aktiven Bestandteile dazu dienen, das Reinigen der Waschraum- bzw. Toilettenbassins oder Urinbecken zu unterstützen, wenn Wasser aus

der Zisterne in diese gespült wird. Derartige Blöcke erfassen im allgemeinen zwei Arten, d.h., den in einem Behälter eingeschlossenen Typ sowie den «blanken» Typ. Im ersteren Fall sind die Blöcke in einem geeigneten Behälter enthalten und im allgemeinen so angeordnet, dass sie eine mehr oder weniger dosierte Menge des Blocks zum Auflösen in dem Spülwasser der Zisterne jederzeit bereitstellt, wenn die genannten Bassins oder das Urinbecken gespült wird. Die blanken Blöcke erfordern nicht den Einsatz eines Behälters. Die charakteristischen Lösungseigenschaften des Blocks sind derartig, dass sich der Block lediglich langsam auflöst, um seine aktiven Bestandteile in das Wasser der Zisterne freizugeben.

In beiden Fällen enthält die Mischung, aus der der Block geformt wird, im allgemeinen ein wasser-lösliches grenzflächenaktives Mittel, um dem Spülwasser reinigende oder waschende Eigenschaften zu verleihen. Im Falle des blanken Blocks enthält die Mischung auch ein oder mehrere hydrophobe Materialien oder relativ wasser-unlösliche Materialien, um die Lösungsgeschwindigkeit des Blocks zu erniedrigen. Die Zusammensetzung eines blanken Blocks ist demzufolge so eingestellt, dass der Block, der vollständig in das Wasser der Zisterne eingetaucht ist, sich langsam im Wasser der Zisterne über eine ziemlich ausgedehnte Zeitdauer löst.

Die Mischung in Form eines blanken Blocks wird gewöhnlich dadurch hergestellt, dass eine Schmelze der Bestandteile gebildet wird. Die geschmolzene Mischung wird dann in geeigneten Formen geformt, um die Blöcke zu bilden. Dies hat sich oft als zeitaufwendig erwiesen. Des weiteren ist ein derartiges Verfahren im allgemeinen unsauber.

Es wurde nun gefunden, dass die Blöcke des blanken Typs aus einer Mischung hergestellt werden können, die gewisse Bestandteile enthält, indem eine freifliessende Mischung von Bestandteilen in teilchenförmiger Form hergestellt und diese Mischung nachfolgend auf einer Tablettenpresse in eine Block- bzw. Tablettenform überführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung eines Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittels in Form von Blöcken bzw. Tabletten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Mischung aus freifliessenden Teilchen hergestellt wird, die

a) 5-90 Gew.-% eines grenzflächenaktiven Bestandteils, der ein oder mehrere organische grenzflächenaktive Mittel enthält,

b) 0,5-75 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel, die aus der aus Tonen, wasser-löslichen und wasser-dispergierbaren gelbildenden organischen polymeren Materialien bestehenden Gruppe ausgewählt worden sind.

enthält, und die Mischung verpresst wird, um sie zu Blöcken bzw. Tabletten zu verformen.

Die Erfindung schlägt ebenfalls Waschraum- bzw. Toilettenreinigungsmittel in Form von Tabletten vor, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Zwei wesentliche Bestandteile der Mischung aus Teilchen, die erfindungsgemäss bei der Herstellung der Tabletten verwendet wird und die nachfolgend vereinfacht als «Teilchenmischung» bezeichnet wird, und somit Bestandteile der erfindungsgemäss hergestellten Tabletten, sind (a) ein Bestandteil in Form eines organischen grenzflächenaktiven Mittels und (b) ein Bestandteil in Form eines Bindemittels. In der einfachsten Form kann diese Teilchenmischung lediglich diese zwei Bestandteile enthalten. Jedoch können die erfindungsgemässen Tabletten, was auch häufig zweckmässig ist und oben bereits dargelegt wurde, andere Bestandteile enthalten.

Ein grundsätzlicher und wesentlicher Bestandteil der Teilchenmischung ist das Bindemittel. Dabei kann es sich um ein Ton, wie Bentonit oder Laponit, und vorzugsweise um ein wasser-lösliches oder wasser-dispergierbares gelbildendes

organisches Polymerisat handeln. Der Ausdruck «gelbildend», der bei diesem Polymerisat herangezogen wird, soll aussagen, dass bei der Lösung oder Dispersion in Wasser zunächst ein Gel gebildet wird, das bei Verdünnen mit weiterem Wasser aufgelöst oder dispergiert wird, um eine freifliessende Flüssigkeit zu bilden. Das organische Polymerisat dient im wesentlichen als Bindemittel für die gemäss der Erfindung hergestellten Tabletten, obwohl, was ersichtlich ist, gewisse Polymerisate, deren Anwendung in Übereinstimmung mit der Erfindung ins Auge gefasst werden, ebenfalls oberflächenaktive Eigenschaften haben und dabei nicht nur als Bindemittel fungieren, sondern auch die Reinigungsfähigkeit der erfindungsgemässen Tabletten verbessern. Des weiteren können auch organische Polymerisate, wie substituierte Cellulosen, als Anti(Schmutz)-Vergrauungsmittel dienen.

Es wird des weiteren angenommen, dass das Bindemittel einem weiteren Zweck dient, nämlich der Einregulierung der Auflösungsgeschwindigkeit der Tablette. Ohne durch die theoretischen Betrachtungen eine Beschränkung der Erfindung vornehmen zu wollen, wird angenommen, dass die Art der Auflösung der erfindungsgemässen Tablette etwa wie folgt abläuft.

Die Tablette wird in die Wasser enthaltende Zisterne eingebracht und sinkt auf den Boden. Wie es nachfolgend noch erörtert wird, sollte die Tablette ein scheinbares spezifisches Gewicht aufweisen, das grösser als das des Wasser ist, so dass sichergestellt wird, dass sie sich in dem oben genannten Sinne verhält. Das Wasser in der Zisterne löst oder dispergiert einen Teil der freien bzw. blossgelegten Oberfläche der Tablette.

Auf Grund der Gegenwart des Bindemittels bildet sich eine Schicht einer dickflüssigen gelierten Lösung rund um die Tablette. In dem Falle, in dem das Bindemittel Ton ist, wird angenommen, dass eine dickflüssige Lösung des grenzflächenaktiven Mittels mit einem Gehalt an einem zu beseitigenden Bindemittel gebildet wird, wohingegen in dem Falle, in dem es sich bei dem Bindemittel um ein gelbildendes Polymerisat handelt, ein Gel gebildet wird, das ein grenzflächenaktives Mittel gelöst enthält.

Da das Wasser in der Zisterne verhältnismässig ruhig lagert, neigt diese Schicht dazu, in Kontakt mit der Tablette zu bleiben, obwohl natürlich eine gewisse Diffusion der Gelschicht zum Wasserkörper in der Zisterne, wenn auch lediglich langsam, auftritt. Dadurch neigt die Tablette dazu, von dem Wasserkörper in der Zisterne isoliert zu werden, wodurch die Tablette vor dem Auflösen geschützt bzw. weiteres Auflösen verlangsamt bzw. verzögert wird. Wenn die Zisterne gespült wird, entfernt die Bewegung des ausströmenden Wassers mindestens einen Teil der dickflüssigen oder gelierten Schicht. Diese Schicht wird auf Grund der Bewegung und der Turbulenz des ausfliessenden Wassers dispergiert und in dem Spülwasser gelöst. Die Zisterne wird dann erneut mit Wasser solange aufgefüllt, bis das Wasser in der Zisterne relativ ruhig ist und, wie oben beschrieben, eine dickflüssige bzw. verdickte oder gelierte Schicht wieder rund um die Tablette ausgebildet worden ist.

Eine grosse Anzahl wasserlöslicher Polymerisate ist für die Zwecke der Erfindung geeignet. Derartige Polymerisate können gänzlich synthetischer Natur sein oder halb-synthetische Polymerisate, die von natürlichen Materialien abgeleitet sind, sein. Zum Beispiel erfasst eine Klasse von Polymerisaten, die bei der Erfindung verwendet werden, chemisch modifizierte Cellulosen, wie Äthylcellulose, Methylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Äthylhydroxyäthylcellulose, Carboxymethylhydroxyäthylcellulose und Hydroxyäthylcellulose. Eine andere Klasse von Polymerisaten, die verwendet werden können, gehen auf natürliche polymere Materialien zurück, wie Alginat und Carrageenat. Alternativ können

auch die halb-synthetischen analogen Produkte davon, die auf Grund eines Fermentierungsverfahrens hergestellt werden, ebenfalls verwendet werden. In ähnlicher Weise können auch wasserlösliche Stärken und Gelatine als organische Polymerisate bei der Verwirklichung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Die auf Cellulose basierenden Bindemittel stellen vorzugsweise eine Klasse von Bindemitteln für die Zwecke der Erfindung dar und können die Eigenschaft der Umkehrlöslichkeit besitzen, d.h., ihre Löslichkeit nimmt mit ansteigender Temperatur ab, wodurch die erfindungsgemässen Tabletten für die Anwendung an Orten relativ hoher Umgebungstemperatur geeignet gemacht werden.

Vollständig synthetische Polymerisate, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, erfassen: Polyvinylalkohole, wasser-lösliche partiell hydrolysierte Polyvinylacetate, Polyacrylnitrile, Polyvinylpyrrolidone, wasser-lösliche Polymerisate äthylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylsäure und Methacrylsäure, und Salze davon, basen-hydrolysierte Stärke/Polyacrylnitril-Mischpolymerisate, Polyacrylamide, Äthylenoxidpolymerisate und -Mischpolymerisate sowie Carboxypolymethylene.

Im Falle der organischen polymeren Bindemittel ist anzumerken, dass die Gebrauchsdauer der Tablette im allgemeinen umso länger ist, je höher das Molekulargewicht des Polymerisats liegt. Andere Dinge sind gleich. Der gesamte Bindemittelgehalt der Teilchenmischung beträgt 0,5–75 Gew.-%, vorzugsweise 1–70 Gew.-%. Dabei wird der Bereich von 5–60 Gew.-% besonders bevorzugt.

Der zweite wesentliche Bestandteil, der in der Teilchenmischung verwendet wird, stellt ein grenzflächenaktives Mittel dar. Eigentlich kann jedes beliebige grenzflächenaktive Mittel bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendet werden, was jedoch unter der Voraussetzung gilt, dass es in einer Form vorliegt, die zur Tablettierung geeignet ist. Somit kann das grenzflächenaktive Mittel anionischer, nicht-ionischer, kationischer oder amphoterer Natur sein. Geeignete anionische grenzflächenaktive Mittel erfassen zum Beispiel:

Alkalimetallsalze von alkyl-substituierten Benzolsulfonsäuren, Alkalimetallsalze von Sulfaten mit langkettigen Alkylresten (long chain fatty sulphates), Alkalimetalläthersulfate, die von Alkoholen und Alkylphenolen abgeleitet sind, Alkalimetallsulfosuccinate, Alkalimetallsarkosinate und Alkalimetalltauride. Geeignete nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel erfassen zum Beispiel: Alkylenoxidkondensate von Fettsäuren, fettalkohol- oder alkyl-substituierte Phenole, Äthylenoxid/Propylenoxid-Block-Mischpolymerisate, Aminäthoxylate, Fettsäurealkanolamide, grenzflächenaktive Mittel auf der Basis von Sucrose und Fettsäurealkanolamidäthoxylate. Geeignete kationische grenzflächenaktive Mittel erfassen: quaternäre Ammoniumbromide und -chloride, die eine langkettige Alkylgruppe enthalten, z.B. Centrimide oder Benzalkoniumchlorid. Zu den geeigneten amphoteren grenzflächenaktiven Mitteln zählen diejenigen des sogenannten «Betain»-Typs und des Imidazolin-Typs.

Es ist festzuhalten, dass kationische grenzflächenaktive Mittel häufig auch germizide Eigenschaften besitzen und daher dem Spülwasser nicht nur Reinigungswirkung, sondern auch germizide Wirkung verleihen.

Der Bestandteil der Tablette in Form eines grenzflächenaktiven Mittels kann aus einem einzigen grenzflächenaktiven Mittel bestehen oder auch eine Mischung von miteinander verträglichen grenzflächenaktiven Mitteln darstellen.

Das grenzflächenaktive Mittel als ein Bestandteil der Teilchenmischung liegt in dieser in einer Menge von 5–90 Gew.-%, vorzugsweise 5–80 Gew.-% vor, wobei der Bereich von 5–60 Gew.-% besonders bevorzugt wird. In dem zuletzt

genannten Bereich wird wiederum der Gehalt an grenzflächenaktivem Mittel von 10–40 Gew.-% besonders bevorzugt.

Die Tabletten enthalten im allgemeinen auch einen Farbstoff, um dem Wasser eine angenehme Verfärbung zu verleihen und um ebenfalls dem Benutzer anzuzeigen, wann die Tablette verbraucht ist (d.h., beim Verbrauch der Tablette wird das Wasser farblos). Demzufolge enthält die Teilchenmischung vorzugsweise einen pulvrigen festen Farbstoff, zweckmässigerweise in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1–15 Gew.-%, wobei der Bereich von 1–10 Gew.-% besonders bevorzugt ist. Geeignete Farbstoffe erfassen zum Beispiel Farbstoffe des Säureblau-1- und Säureblau-9-Typs.

Die Tabletten können auch Riechstoffe enthalten, um dem Spülwasser einen angenehmen Geruch zu verleihen. Der Riechstoff kann ein fester Riechstoff sein, worunter auch «mikroeingebettete» Riechstoffe fallen sollen, d.h., flüssige Riechstoffe, die in wasser-löslichen Mikrokapseln enthalten sind. Die Verwendung flüssiger Riechstoffe wirft dadurch Probleme auf, dass die Teilchenmischung freifliessend ist, so dass es bevorzugt wird, flüssige Riechstoffe in Zumischung mit einem dafür vorgesehenen festen Absorbens, wie aufgeschäumte Silicondiatomenerde, zu benutzen, obwohl kleine Mengen, z.B. bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, dieser Flüssigkeit in den Teilchen toleriert werden können. Die Gesamtmenge des in fester Form vorliegenden Riechstoffe macht zweckmässigerweise bis zu 35 Gew.-% aus, vorzugsweise 2–20 Gew.-% der Teilchenmischung. Wenn ein flüssiger Riechstoff eingesetzt wird, wird es bevorzugt, ihn in Mengen von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1–10 Gew.-%, in Zumischung mit 1–25 Gew.-% festem Absorbens zu verwenden. Ein anderes festes, riechendes Material, wie Paradichlorbenzol oder Diphenyloxid, kann ebenfalls eingesetzt werden, was zweckmässigerweise in einer Menge von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1–10 Gew.-%, geschieht. In diesem Zusammenhang soll bemerkt werden, dass der Ausdruck «Riechstoff» sich auf jedes beliebige Material beziehen soll, das einen angenehmen Geruch vermittelt. Somit können auch Materialien, die einen «desinfizierenden» Geruch und solche Materialien, die ebenfalls einen desinfizierenden Geruch verbreiten, wie Kienöl, Terpinolene oder Paradichlorbenzol, verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Tabletten können auch gewisse Germizide, Fungizide und/oder Chlor freisetzende Mittel enthalten, was insbesondere dann gilt, wenn das grenzflächenaktive Mittel kein kationisches keimtötendes grenzflächenaktives Mittel darstellt. Geeignete Germizide erfassen zum Beispiel Formaldehyd freisetzende Mittel, chlorierte Phenole und geeignete Chlor freisetzende Mittel, einschliesslich Natriumdichlorisocyanat. Diese Verbindungen können in der Teilchenmischung in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 1–15 Gew.-%, vorliegen, obwohl es verständlich ist, dass in den Fällen, in denen das grenzflächenaktive Mittel keimtötend ist, diese Gewichtsbeschränkungen nicht anwendbar sind.

Die Tabletten können auch inerte wasserlösliche Füllstoffe, z.B. organische Füllstoffe, wie Harnstoff, oder wasserlösliche anorganische Füllstoffe, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Kupfersulfat, Natriumsulfat, Borax, Zinksulfat und dergleichen, enthalten. Es soll bemerkt werden, dass in dem Fall, in dem Kupfersalze, wie Kupfersulfat, als Füllstoffe eingesetzt werden, diese auch dazu dienen können, dem Spülwasser fungizide oder fungistatische Eigenschaften zu verleihen.

Andere Bestandteile, die in den erfindungsgemässen Tabletten vorliegen können, sind wasser-enthärtende Mittel oder Chelatbildner, z.B. anorganische wasser-enthärtende

Mittel, wie Natriumhexametaphosphat oder andere Alkalimetallpolyphosphate, oder organische wasser-enthärtende Mittel, wie Äthylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure und Metallsalze davon.

Die Mischung kann auch teilchenförmige, feste, wasser-unlösliche Füllstoffe, wie Kalk, oder teilchenförmige organische polymere Materialien enthalten, wobei diese Materialien jedoch nicht in einer Menge von mehr als 50 Gew.-% der Mischung, vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% der Mischung, vorliegen sollten.

Die Mischung kann auch feste, wasserlösliche Säuren oder Säure freisetzende Mittel, wie Sulfaminsäure, Zitronensäure und Natriumhydrogensulfat, enthalten.

Die Tabletten können des weiteren auch andere Bestandteile enthalten, die bei der Herstellung derselben erleichternd wirken, z.B. Tablettengleitmittel, die der Verhinderung des Haftens der Tabletten an dem Stempel oder Pressring dienen, wie Metallstearate, Stearinsäure, Paraffinöle oder Wachs oder Natriumborat, wobei die Mengen nicht 30 Gew.-% überschreiten sollen. Die Mischung soll vorzugsweise insgesamt nicht mehr als 30 Gew.-% derartiger Bestandteile und fester, teilchenförmiger, inerte, wasser-löslicher Füllstoffe enthalten.

Vorzugsweise enthält die Mischung insgesamt 0-60 Gew.-% und ganz bevorzugt 20-50 Gew.-% an inerten, wasser-löslichen Füllstoffen, wasser-enthärtenden Mitteln oder Chelatbildnern, wasser-löslichen Säuren, wasser-unlöslichen teilchenförmigen, inerten Füllstoffen und Tablettengleitmittel.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die Herstellung von Tabletten zur Reinigung von Waschräumen und Toiletten aus Bestandteilen, die ohne weiteres wasser-löslich oder wasser-dispergierbar sind, d.h., die ohne weiteres Lösungen oder Dispersionen beim In-Kontakt-Bringen mit Wasser bilden, was im Gegensatz zu den hydrophoben oder schwierig in Wasser löslichen Materialien steht, die bei bekannten Blöcken eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss werden die Bestandteile der Tablette in Teilchenform zu einer Teilchenmischung verarbeitet und dann zu Tabletten der gewünschten Grösse tablettiert, z.B. Tabletten eines Gewichts von 20 bis 150 Gramm, vorzugsweise 30 bis 70 Gramm. Die Tabletten sollten eine scheinbare Dichte aufweisen, die grösser als die von Wasser ist, so dass sie in der Zisterne absinken und auf dem Boden lagern. Es wurde gefunden, dass die Tabletten im allgemeinen eine scheinbare Dichte von mehr als 20 Gramm/ml haben, d.h. gut 45 oberhalb derjenigen von Wasser.

Es wird im allgemeinen bevorzugt, dass die in Tabletten zu überführende Mischung lediglich aus trockenen, teilchenförmigen Materialien besteht, d.h. möglichst keine Flüssigkeit enthält. Jedoch können kleine Mengen an Flüssigkeit, z.B. bis zu 15 Gew.-% der Gesamtmischung, toleriert werden. Daher soll der Ausdruck «pulvrige Mischung» auch Mischungen umfassen, die solche kleinen Flüssigkeitsmengen enthalten.

Die festen Bestandteile in der pulvrigen Mischung liegen in teilchenförmiger Form vor. Somit kann diese in Form von

Pulvern, Granalien (z.B. einer Teilchengrösse bis zu 1 mm) oder Flocken bzw. Schuppen vorliegen.

Der Druck, unter dem die pulvrige Mischung in die Tablettenform überführt wird, ist insofern von Bedeutung, als 5 die Tablette bei zu niedrigem Druck eine nicht ausreichend hohe Festigkeit hat und dazu neigt, zu schnell aufgelöst zu werden. Demgegenüber neigt die Tablette bei einem zu grossen Druck dazu, zu langsam aufgelöst zu werden. Der tatsächlich angewandte Druck zur Herstellung einer Tablette 10 aus irgendeiner besonderen Mischung hängt bis zu einem gewissen Ausmass von der Natur der Bestandteile und ihrer relativen Anteile in der Mischung ab. Zum Beispiel wurde gefunden, dass bei Tabletten, denen Natriumcarboxymethylcellulose als Bindemittel einverleibt worden war, Drucke in 15 der Grössenordnung von $80-16000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ geeignet sind, wobei der Bereich von 320 bis $4000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ besonders bevorzugt ist. In jedem Fall wird es lediglich einen einfachen Routineversuch nötig machen, um die bevorzugten Massnahmen zur Tablettierung einer besonderen Teilchenmischung aufzu- 20 finden.

Die erfindungsgemäss erhältlichen Tabletten können nachfolgend mit einer Beschichtung eines wasser-löslichen Films versehen werden, wie z.B. aus Polyvinylacetat, um deren Handhabung bequemer zu machen, obwohl es festgestellt worden ist, dass die erfindungsgemässen Tabletten sehr viel sauberer als die Blöcke gehandhabt werden können, die nach dem bekannten Verfahren des Schmelzens der Bestandteile erhalten werden.

Wie es oben bereits erwähnt wurde, sind die erfindungsgemässen Tabletten einfacher und bequemer als die bekannten 30 Blöcke herzustellen, die durch Schmelzen der Bestandteile und durch Vermischen der erhaltenen Mischung hergestellt werden. Des weiteren sind die erfindungsgemässen Tabletten im allgemeinen bedeutsam fester und zeigen eine grössere Toleranz oder Stabilität bei erhöhten Temperaturen und erhöhter relativer Feuchtigkeiten als die bekannten Blöcke, die nach dem bekannten Verfahren des Verschmelzens der Bestandteile hergestellt werden.

Die Erfindung schlägt auch ein Verfahren zum Reinigen 40 von Waschräumen, Toiletten oder Urinbecken vor, wonach eine erfindungsgemässe Tablette in die Zisterne derartiger Anlagen eingetaucht wird.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Beispielen noch näher erläutert werden.

Beispiele 1-19

Tabletten zur Reinigung einer Toilette wurden dadurch hergestellt, dass eine Mischung aus teilchenförmigen Bestandteilen, die nachfolgend auch unter Angabe der Mengen aufgelistet wird, hergestellt wird und diese Mischung zur Herstellung von Tabletten eines Gewichts von etwa 50 50 Gramm mit einem Pressring eines Durchmessers von 5 cm und einem Stempeldruck von etwa $1600 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ verwendet wird.

Bei spiel	Bindemittel		grenzflächen- aktives Mittel		Farbstoff		Riechstoff		Verdünnungs- mittel		Germizid		andere Bestandteile	
	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%
1	CMC-L	60	NDBS	20	AB9	5	Encap	5	NaCl	5	Cet	5	-	-
2	CMC-M	40	EAE	20	AB1	5	Encap	5	NaHCO ₃	25	Myr	5	-	-
3	HPC-L	50	EO/PO	20	AB9	5	Encap	5	NaBO ₄	15	Cet	5	-	-
4	HJPC-J	30	SLS	20	AB9	5	Encap	5	NHMP	35	Pf	5	-	-
5	CMC-L	60	NDBS	20	AB9	5	Encap	5	Talk	5	Cet	5	-	-
6	PVA	70	EAP	15	AB9	5	PDCB	5	-	-	Cet	5	-	-
7	Cg	75	EAT	10	AB9	5	Encap	5	-	-	Pf	5	-	-
8	MVMA	20	NDBS	20	AB9	5	Encap	5	ZnSO ₄	45	Myr	5	-	-
9	HPMC	10	NDBS	30	AB9	4	Tp	2	NaCl	52	Cet	1	Sip	1
10	HPMC	5	NDBS	30	AB9	4	Tp	3	NaCl	54,5	Cet	1,5	Sip	2
11	HPMC	5	NDBS	40	AB9	4	Tp	3	NaCl	43,5	Cet	1,5	Sip	1,5
			LDE	1,5										
12	HPMC	7	NDBS	25	AB9	4	Tp	2	NaCl	55	Cet	1	Sip	1
			LDE	5										
13	HPMC	5	NDBS	25	AB9	4	Tp	2	NaCl	57	Cet	1	Sip	1
			LDE	5										
14	HPMC	5	NDBS	50	AB9	4	Tp	2	NaCl	32,5	Cet	1,5	Sip	1,5
			LDE	3,5										
15	HPMC	10	EAA	20	AB9	4,5	Tp	7,5	NaCl	49	Cet	1,5	Sip	7,5
16	HPMC	1	NDBS	30	AB9	4,5	Tp	5	NaCl	48	Cet	1,5	Sip	5
													MgS	5
17	HPMC	10	NDBS	30	AB9	4	Tp	5	NaCl	46,5	Cet	1,5	Sip	3
18	LCP	5	NDBS	35	AB9	4	-	-	NaCl	55	Cet	1	-	-
19	ATG	5	NDBS	35	AB9	4	-	-	NaCl	55	Cet	1	-	-

Anmerkungen zur Tabelle:

- CMC-L = Natriumcarboxymethylcellulose (Courlose A610-niedrige Viskosität)
 CMC-M = Natriumcarboxymethylcellulose (Courlose A650-mittlere Viskosität)
 HPC-L = Hydroxypropylcellulose (Klucel-L)
 HPC-J = Hydroxypropylcellulose (Klucel-J)
 PVA = Polyvinylalkohol (Gohsenol KH20)
 Cg = Carrageenin (Genugol RLV)
 MVMA = Methylvinyläther/Maleinsäureanhydrid-Harz (Gantrez AN 139)
 HPMC = Hydroxypropylmethylcellulose (Celacol HPM 5000)
 LCP = Laponit CP (Ton)
 ATS = Attagel 50 (Ton)
 NDBS = Natriumdodecylbenzolsulfonat (Nansa HS 80S)
 EAE = Äthoxylierter Fettalkohol (Empilan KM 50)
 EO/PO = Äthylenoxid/Propylenoxid-Blockmischpolymerisat (Monolan 8000E)
 SLS = Natriumlaurylsulfat (Tensopol USP)
 EAP = Äthoxyliertes Alkylphenol (Ethylan N50)
 EAT = Äthoxylierter Fettalkohol (Texophor A60)
 LDE = Diäthanolamid der Laurinsäure (Empilan LDE)
 EAA = Äthoxylierter Fettalkohol (Cetalox AT)
 AB9 = Blauer Farbstoff (vom Typ des Säureblaus 9)
 AB1 = Blauer Farbstoff (vom Typ des Säureblaus 1)
 Encap = Riechstoff in Mikrokapseln
 PDCB = Paradichlorbenzol
 Tp = Terpinolen
 NaCl = Natriumchlorid (vakuumgetrocknet)
 NaHCO₃ = Natriumbicarbonat
 NaBO₄ = Natriumborat (Borax)
 NHMP = Natriumhexametaphosphat
 Talk = Talk nach B.P.C. (britischer Pharmaziekodex)
 ZnSO₄ = Zinksulfat
 Cet = Alkyltrimethylammoniumbromid (Cetrimid B.P. – britische Pharmacopoe)
 Myr = Myristyldimethylbenzylammoniumchlorid (Querton 14 BC)
 Pf = Paraformaldehyd
 Sip = «Rauchsiliciumdioxid» («fumed silica») (Riechstoff Trägerstoff) (Sipernat 22S)
 Sil = Rauchsiliciumdioxid («fumed silica») (Riechstoff Trägerstoff) (Silica FK 320DS)
 MgS = Magnesiumstearat (Tablettengleitmittel)