

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 170 791 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.08.88

(51)

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

(21)

Anmeldenummer: **85105496.5**

(22)

Anmeldetag: **06.05.85**

(54)

Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform.

(30)

Priorität: **14.05.84 DE 3417820**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.02.86 Patentblatt 86/7

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(56)

Entgegenhaltungen:
DE-A-2 263 939
DE-A-2 535 183
DE-A-2 857 153

(73)

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

(72)

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

EP 0 170 791 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes mit Wirkstoffen zur Verbesserung der Auswaschbarkeit von bleichbaren Anschmutzungen, von fett- oder öllartigen Anschmutzungen und von Pigmentverschmutzungen, wobei der Waschzusatz bei der Herstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form einer Tablette erhalten wird.

Tablettenförmige Waschzusätze sind seit langem bekannt. Als Wirkstoffe enthalten die Waschzusatz-Tabletten häufig allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen und üblichen Tablettierungshilfsmitteln einen Bleichaktivator für Perverbindungen. Ein solches Produkt ist beispielsweise in der DE-OS-22 63 939 beschrieben. Bleichaktivatoren bewirken im Zusammenspiel mit den in den modernen Universalwaschmitteln normalerweise vorhandenen Perverbindungen eine verbesserte Entfernung von bleichbaren Flecken. Die Waschmittel enthalten zwar in der Regel neben Perverbindungen auch Bleichaktivatoren; bei der Lagerung der Waschmittel, die gleichzeitig Perverbindungen und Aktivatoren enthalten, treten aber häufig dadurch Schwierigkeiten auf, daß der Bleichaktivator vorzeitig auf die Perverbindungen einwirkt und es so zu einem Wirkungsverlust der Perverbindungen kommen kann. Bei der Wäsche von stark verschmutzter Kleidung, wie beispielsweise Berufskleidung, wird außer auf eine einwandfreie Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen auch auf die Entfernung von fett- oder öllartigen Verschmutzungen und von Pigmentverschmutzungen Wert gelegt. Zur Verbesserung der Entfernung der genannten Schmutzarten sind daher auch Waschzusätze beschrieben worden, die außer einem Bleichaktivator zusätzlich nichtionische Tenside, bestimmte quartäre Ammoniumverbindungen zur Waschkraftverstärkung und gegebenenfalls organische Phosphonsäurederivate enthalten (siehe DE-OS-28 57 153). Die zuletzt genannte Patentanmeldung betrifft Waschzusätze, bei denen die genannte Wirkstoffkombination auf einem flexiblen Träger aufgetragen ist. Der mit Wirkstoffen beladene Träger wird beim Waschen der Wäsche mit in die Waschmaschine gegeben, wo er im Laufe des Waschvorganges seine Wirkung entfaltet. Nach Beendigung des Waschvorganges verbleibt der flexible Träger für die Wirkstoffe in der Wäsche und muß aus dieser aussortiert werden.

Tablettenförmige Waschzusätze sind häufig empfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung oder sie lösen sich nicht schnell genug oder nur unvollständig auf, wenn man die Tablettenzusammensetzung und -herstellung so wählt, daß die Tabletten mechanisch ausreichend stabil sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines

Waschzusatzes in Tablettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, bereitzustellen. Der erfindungsgemäße Waschzusatz soll die Wirkstoffe in aufeinander abgestimmten Mengenverhältnissen und in der auf das Fassungsvermögen einer Waschmaschine abgestimmten Menge enthalten und nach dem Waschen nicht aus der Wäsche aussortiert werden müssen. Der Waschzusatz soll zudem so stabil sein, daß man ihn bequem handhaben kann; er muß sich außerdem in der Waschlösung rasch und vollständig auflösen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der quartäre Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate und Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe, mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem feinteiligen inerten Material und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel bepudert, und dann mit einem flüssigen Bindemittel besprüht, anschließend das Granulat auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettensprengmittels bei einem Druck von 5×10^7 bis 10^8 Pa Tabletten eines Durchmessers von mehr als 30 mm, einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm, beträgt, einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm^3 und einer Bruchfestigkeit von 60 bis 120 N, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt werden, daß die 15 bis 50 g schweren Tabletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigenden Wirkstoffen, d.h. 10 bis 30 g Wirkstoffe in folgenden Mengenverhältnissen:

2 bis 30 Gew.-% Teile nichtionisches Tensid
0,5 bis 20 Gew.-% Teile quartäre Ammoniumverbindung und/oder Fettaminderivat und/oder Aminopropionsäurederivat
2 bis 30 Gew.-% Teile Aktivator für Perverbindungen
0 bis 5 Gew.-% Teile

Schwermetallkomplexbildner aufweisen und die Tabletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tabletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt. Durch die erfindungsgemäßen Verfahrensmerkmale wird gewährleistet, daß die Tablette einerseits eine Stabilität aufweist, die verhindert, daß die Tablette vor dem Gebrauch in der Waschmaschine zerfällt. Andererseits weisen erfindungsgemäß hergestellte Waschzusätze in der Waschmaschine eine ausreichende Auflösungsicherheit auf. Die Verfahrensmaßnahmen bewirken außerdem, daß man Tabletten erhält, die auch in der feuchten Luft einer Waschküche eine einwandfreie

Lagerung über längere Zeit gewährleisten. Durch das Bepudern und das Besprühen des Granulats mit einem flüssigen Bindemittel wird außerdem bewirkt, daß die Oberfläche des die Wirkstoffe enthaltenden Granulats weitgehend oder vollständig abgedeckt ist.

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

Die Herstellung des Granulats kann nach bekannten Granulativverfahren erfolgen, beispielsweise in einem Mischer oder in der Wirbelschicht. Bewährt hat sich ein Mischer der Fa. Lödige, Paderborn, Bundesrepublik Deutschland. In einem solchen Mischer sprüht man vorzugsweise die flüssigen bzw. gelösten bzw. durch Erwärmen verflüssigten Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf die pulverförmigen Wirkstoffe bzw. Hilfsstoffe auf. Es bildet sich dabei ein Granulat aus, das alle Wirkstoffe, auf die später näher eingegangen wird, und einige Hilfsstoffe, wie z. B. Trägerstoffe für flüssige Bestandteile und/oder 1 bis 5 Gew.-% eines Granulat-Sprengmittels, bezogen auf das Granulat ohne Schutzschicht, enthält. Die Zugabe eines Granulat-Sprengmittels bewirkt einen schnelleren Zerfall des Granulat-Korns in der Waschflotte und ist daher bevorzugt. In vielen Fällen ist ein Nachmischen von bis zu 30 Sekunden Dauer nach der Granulatbildung zweckmäßig; längeres Nachmischen als maximal 30 Sekunden führt häufig zu breiigen Produkten. Das fertige Granulat, das keine oder nur geringe Mengen an staubfeinen Anteilen enthalten sollte, bestäubt man dann mit einem feinteiligen inerten Material und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel, beispielsweise hochdisperse Kieselsäure und/oder Stärke, z. B. Kartoffelstärke und sprüht dann ein flüssiges Bindemittel, beispielsweise eine Zuckerlösung, auf. Dadurch umhüllt man das Wirkstoffgranulat mit einer nach dem Trocknen weitgehend oder vollständig geschlossenen Schutzschicht aus Bindemittel und Zucker. Das Trocknen des so behandelten Granulats auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% ist erforderlich, um das Granulat gut rieselfähig, d. h., einwandfrei den Preßwerkzeugen zuführbar zu machen. Das Trocknen ist ferner erforderlich um ein Verkleben an den Tabletten-Preßwerkzeugen zu verhindern, ferner um auch nach der Lagerung gutlösliche Tabletten zu erhalten. Zweckmäßigerweise trocknet man beispielsweise in der Wirbelschicht bei maximal 90°C Lufttemperatur. Nun erfolgt die Zugabe eines Tablettensprengmittels zu dem getrockneten Granulat, wobei sich Kombinationen von zwei verschiedenen

Tablettensprengmitteln besonders bewährt haben. Die Zugabe eines Tablettensprengmittels bewirkt einen schnellen Zerfall der Tablette in das Granulat, wenn die Tablette in Kontakt mit der Waschflotte kommt. Nach dem Abmischen mit Tablettensprengmittel erfolgt das Verpressen zu Tabletten. Die Preßwerkzeuge sind zweckmäßigerweise poliert, um ein Verkleben zu verhindern. Vorteilhaft ist aber die Verwendung von Preßwerkzeugen, die mit einer Antihafschicht beschichtet sind. Die Preßbedingungen und die Zusammensetzung der Tabletten gewährleisten die mechanische Stabilität einerseits und den raschen Zerfall der Tabletten bei der Anwendung andererseits.

An Wirkstoffen enthält das Verfahrensprodukt vorzugsweise, ein Gemisch aus wenigstens einem Aktivator für Perverbindungen, wenigstens einem C₁₂- bis C₁₈-Alkoholethoxylat, wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem einzigen C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C₁- bis C₄-Alkylresten, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, β-Aminoalkyl- oder alkenylpropionsäure-Natriumsalz der Formel R-NH-CH₂-CH₂-COONa, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe, das man gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure granuliert. Die Herstellung eines Granulats mit den genannten Wirkstoffen ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetylglukoluril oder Pentaacetylglucose oder insbesondere Tetraacetylthyldiamin. In Verbindung mit Perverbindungen der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Textilverschmutzungen.

Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxoalkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol enthalten. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaumdämpfungsmittel sind beispielsweise die bekannten Silikonöle. Durch den Gehalt der erfindungsgemäßen Waschzusätze an nichtionischen Tensiden wird

vor allem die Entfernung von fett- oder öltartigen Verschmutzungen beim Waschen gefördert.

Der Verbesserung der Entfernung von Pigmentverschmutzungen aus Textilien dient der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise an quartären Ammoniumverbindungen und/ oder primären Fettaminen und/oder den Verbindungen der Formel $R-NH-CH_2-C_2-COONa$; geeignete quartäre Ammoniumverbindungen enthalten langkettige Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist daher ebenfalls bevorzugt. Anstelle oder gemeinsam mit der quartären Ammoniumverbindung und dem Fettaminderivat kann auch eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Verbindung, in der R ein Kokosalkylrest ist.

Zur Komplexierung von störenden Schwermetallionen enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise geringe Mengen von Chelatbildnern. Besonders geeignet haben sich hierfür wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäure aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

Aus den genannten Wirkstoffen stellt man das Granulat her, indem man auf die Feststoffe, d. h. auf den Bleichaktivator und die quartäre Ammoniumverbindung, denen man gegebenenfalls als pulveriges Trägermaterial für die flüssigen oder pastösen Wirkstoffe beispielsweise hochdisperse Kieselsäure und Granulatsprengmittel zugemischt hat, die flüssigen bzw. verflüssigten oder gelösten Wirkstoffe, d. h. das nichtionische Tensid und gegebenenfalls den in Wasser gelösten Schwermetallkomplexbildner aufsprüht. Ein als

Granulatbestandteil geeignetes Sprengmittel ist beispielsweise quellfähiges Magnesiumaluminiumsilikat.

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

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

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

Die Tablettenherstellung erfolgt, indem man aus dem getrockneten Granulat bei einem Druck von 5×10^7 bis 10^8 Pa Tabletten mit einem Durchmesser von mehr als 30 mm und einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens aber 25 mm beträgt, mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm^3 und einer Bruchfestigkeit von 60 bis 120 N verpreßt.

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

2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,
0,5 bis 20 Gew.-Teile quartäre Ammoniumverbindung und/oder Fettaminderivat

und/oder Aminopropionsäurederivat,
2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für
Perverbindungen,
0 bis 5 gew.-Teile
Schwermetallkomplexbildner.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 130 l Lödige-Mischer wurden 5,16 kg Tetraacetythyldiamin, 1,9 kg Tetradecyltrimethylammoniumbromid, 2,2 kg hochdisperse Fällungskieselsäure und 0,4 kg Magnesiumaluminiumsilikat unter ständigem Mischen mit einer Flüssigkeit aus 5,16 kg C_{14/15}-Oxoalkohol mit 7 Mol Ethylenoxid, 1,3 kg einer 33 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung des Hexanatriumsalzes der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure und 0,26 kg eines schäumdämpfenden Silikonöls besprüht. Nach einem 30 Sekunden dauernden Nachmischen erhielt man ein gleichmäßiges Granulat, das sich "fettig" anfühlte. Unter weiterem Mischen gab man 0,9 kg hochdisperse Kieselsäure und 1,08 kg feinteilige Kartoffelstärke hinzu; damit überzog man die Granulatoberfläche. Auf das Granulat sprühte man anschließend 1,62 kg einer wäßrigen 70 gewichtsprozentigen Sorbitlösung zu und trocknete 3 Minuten lang mit Luft von 50 bis 60° C; der Wassergehalt des Granulats betrug 5 Gew.-%.

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

In einer Excenterpresse erfolgte mit unbeschichtetem poliertem Preßwerkzeug die Pressung von 35 mm-Tabletten. Die Tabletten mit einer Höhe von 29,5 mm waren 28,5 g schwer und wiesen eine Bruchfestigkeit von 100 N auf, die wie folgt bestimmt wurde:

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

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

Beispiel 2

Verwendete man das Grundgranulat von Beispiel 1 und bestäubte 85 Gew.-Teile mit 10 Gew.-Teilen Polyvinylpyrrolidon und 5 Gew.-Teilen quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat, erhielt man aus dem Granulat (Schüttgewicht ca. 600 g pro Liter), 30 g schwere Tabletten mit einer Bruchfestigkeit von ca. 80 N. Nach 10 Minuten sind diese Tabletten in der Waschmaschine rückstandslos aufgelöst.

Beispiel 3

Vermischte man wie in den vorangegangenen Beispielen 83 Gew.-Teile Grundgranulat mit 12 Gew.-Teilen Polyvinylpyrrolidon und 5 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumacetat, erhielt man ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 580 g pro Liter; dieses Produkt ergab, mit beschichteten Werkzeugen verpreßt, 27,5 g schwere Tabletten mit einer Bruchfestigkeit von 100 N die sich in der Waschmaschine in 5 Minuten rückstandslos auflösten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes in Tablettenform, bei dem man einen Aktivator für Perverbindungen und übliche Tablettierungshilfsmittel miteinander vermischt und formt, dadurch gekennzeichnet, daß man den pulverförmigen Aktivator zusammen mit nichtionischen Tensiden, mit stickstoffhaltigen Verbindungen aus der quartäre Ammoniumverbindungen, Fettaminderivate und Aminopropionsäurederivate umfassenden Gruppe, mit den Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls mit dem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert, das Granulat mit einem feinteiligen inerten Material und/oder einem feinteiligen Adsorptionsmittel bepudert, dann mit einem flüssigen Bindemittel besprüht, anschließend das Granulat auf einen Wassergehalt von höchstens 6 Gew.-% trocknet und hieraus nach Zugabe eines Tablettensprengmittels bei einem Druck von 5×10^7 bis 10^8 Pa Tabletten eines Durchmessers von mehr als 30 mm, einer Höhe, die das 0,75- bis 1,1-fache des Tablettendurchmessers, wenigstens

aber 25 mm, beträgt, einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g pro cm³ und einer Buchfestigkeit von 50 bis 120 N, deren Form, Gewicht und Dichte so gewählt werden, daß die 15 bis 50 g schweren Tabletten einen für einen Waschgang ausreichenden Gehalt an waschkraftsteigernden Wirkstoffen, d.h. 10 bis 30 g Wirkstoffe in folgenden Mengenverhältnissen

2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid

0,5 bis 20 Gew.-Teile quartäre

Ammoniumverbindung und/oder Fettaminderivat und/oder Aminopropionsäurederivat

2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für

Perverbindungen

0 bis 5 Gew.-Teile

Schwermetallkomplexbildner

aufweisen und die Tabletten von den Wäschestücken während des Waschvorganges mit umgewälzt werden, so daß die Tabletten sich schnell und vollständig auflösen, preßt.

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

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem getrockneten Granulat vor dem Verpressen 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, eines Tablettsprengmittels, vorzugsweise eines Gemisches aus zwei verschiedenen Tablettsprengmitteln, insbesondere eines Gemisches aus vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat, zusetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Fall der Zumischung von zwei verschiedenen Tablettsprengmitteln vernetztes Polyvinylpyrrolidon im Gemisch mit Celluloseethern und/oder quellfähigem Magnesiumaluminiumsilikat im Gewichtsverhältnis 8 : 1 bis 2 : 1 zusetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen mit wenigstens einem C₁₂- bis C₁₈-Alkoholethoxylat, mit wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem einzigen C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen C₁- bis C₄-Alkylresten, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem C₁₀- bis C₁₆-Alkyl- oder Alkenylrest, β -Aminoalkyl- oder alkenylpropionsäure-Natrium-Salz der Formel R-NH-CH₂-CH₂-COONa, in der R einen C₁₀ bis C₁₆-Alkyl oder Alkenylrest bedeutet, umfassenden Gruppe und gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes einer Alkanpolyphosphonsäure unter Vermischen granuliert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß man die Granulatbildung unter Zugabe eines oder mehrerer wasserunlöslicher oder wasserlöslicher

pulveriger Trägermaterialien für die flüssigen oder pastösen Wirkstoffbestandteile vornimmt.

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

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

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine quartäre von Ammoniak abgeleitete Ammoniumverbindung mit einem C₁₀- bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenylrest, vorzugsweise einem C₁₀- bis C₁₆- und insbesondere einem C₁₄-Alkyl- oder Alkenylrest und im übrigen drei Methylgruppen, vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserlösliches Salz von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolyphosphonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vorzugsweise das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure verwendet.

Claims

1. A process for the production of a washing additive in tablet form, in which an activator for per compounds and standard tabletting aids are mixed together and the resulting mixture is tabletted, characterized in that the powder-form activator is granulated and at the same time mixed together with nonionic surfactants, nitrogen-containing compounds from the group comprising quaternary ammonium compounds, fatty amine derivatives and aminopropionic acid derivatives, with the tabletting aids and, optionally, with the water-soluble salt of an

alkane polyphosphonic acid, powdering the granulate with a finely divided inert material and/or a finely divided adsorbent, spraying it with a liquid binder, subsequently drying the granulate to a water content of at most 6 % by weight and, after the addition of a tablet disintegrating agent, forming the granulate by compression under a pressure of 5×10^7 to 10^8 Pa into tablets having a diameter of greater than 30 mm, a depth corresponding to 0.75 to 1.1 times their diameter, but at least 25 mm, a density of from 0.8 to 1.2 g/cm³ and a breaking strength of from 60 to 120 N, of which the shape, weight and density are selected in such a way that the tablets which weigh from 15 to 50 g contain sufficient detergency-boosting ingredients for one load of washing, i.e. contain 10 to 30 g active ingredients in the following quantities:

2 to 30 parts by weight non-ionic surfactant,
0.5 to 20 parts by weight quaternary ammonium compound and/or fatty amine derivative and/or aminopropionic acid derivative,

2 to 30 parts by weight activator for per compounds,

0 to 5 parts by weight heavy-metal complexing agent,
and the tablets are circulated by the pieces of laundry during the washing process so that they dissolve quickly and completely.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that, before the granulate is formed, from 1 to 5 % by weight, based on the granulate without its protective layer, of a granulate disintegrating agent is added.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that from 10 to 20 % by weight, based on the granulate, of a tablet disintegrating agent, preferably a mixture of two different tablet disintegrating agents, more especially a mixture of crosslinked polyvinyl pyrrolidone and/or cellulose ethers and/or swellable magnesium aluminium silicate, are added to the dried granulate before tableting.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that, where two different disintegrating agents are mixed, crosslinked polyvinyl pyrrolidone is added in admixture with cellulose ethers and/or swellable magnesium aluminium silicate in a ratio by weight of from 8 : 1 to 2 : 1.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that at least one activator for per compounds is granulated and at the same time mixed with at least one C₁₂-C₁₈ alcohol ethoxylate, at least one nitrogen-containing compound from the group comprising quaternary ammonium compounds containing one C₁₀-C₂₀ alkyl or alkenyl radical and, for the rest, C₁-C₄ alkyl radicals, adducts of 1 to 6 moles ethylene oxide with 1 mole of a primary fatty amine containing a C₁₀-C₁₆ alkyl or alkenyl radical, the sodium salt of β -aminoalkyl or alkenyl propionic acid corresponding to the formula R-NH-CH₂-CH₂-COONa, in which R is a C₁₀-C₁₆ alkyl or alkenyl radical, and optionally with an aqueous

solution of a salt of an alkane polyphosphonic acid.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the formation of the granulate is carried out in the presence of one or more water-insoluble or watersoluble powder-form carriers for the liquid or pasty active ingredients.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the granulate is powdered with a finely disperse inert material and/or a finely divided adsorbent and sprayed with a sugar solution, preferably with a cane sugar or sorbitol solution, in such a way that, after drying to a water content of at most 6 % by weight in air at at most 90°C, the granulate flows freely and is covered with a coating of substantially inert material and/or adsorbent and sugar.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the non-ionic surfactant used is a fatty alcohol or, more particularly, an oxoalcohol ethoxylate containing from 12 to 18 and preferably from 14 to 15 carbon atoms and from 3 to 10, preferably from 6 to 8 and, more especially, approximately 7 moles of ethylene oxide per mole of alcohol.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that a quaternary ammonium compound derived from ammonia containing a C₁₀-C₂₀ alkyl or alkenyl radical, preferably a C₁₀-C₁₆ and, more especially, a C₁₄ alkyl or alkenyl radical and, for the rest, 3 methyl groups, preferably tetradecyl trimethylammonium bromide, is used.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that a water-soluble salt of alkane polyphosphonic acids from the group comprising phosphonoalkane polyphosphonic acids and amino- and hydroxy-substituted alkane polyphosphonic acids, more especially alkali salts of aminotris-(methylenephosphonic acid), dimethylaminomethane diphosphonic acids, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, 1-phosphonoethane-1,2-dicarboxylic acid, 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid and, preferably, the hexasodium salt of ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid, is used.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un additif pour lessive sous forme de comprimé, dans lequel on mélange les uns aux autres et on met en forme un activateur pour composés peroxydes et les adjuvants habituels de formation de comprimés, caractérisé en ce que l'on granulé en cours de mélange l'activateur sous forme de poudre mélangé à des agents tensio-actifs non ioniques, à des composés azotés de la classe des composés quaternaires d'ammonium, des dérivés d'amines grasses et des groupes contenant des dérivés aminés de l'acide propionique, à des

agents liants et, le cas échéant à un sel hydrosoluble d'un acide alcanepolyphosphonique, que l'on saupoudre le granulé d'un matériau inerte finement divisé et/ou d'un agent d'adsorption finement divisé, qu'on l'asperge ensuite d'un liant liquide, qu'enfin on sèche le granulé jusqu'à une teneur en eau de 6 % en poids maximum et qu'ensuite, après addition d'un agent de désagrégation des comprimés, on soumet le granulé à une pression de 5×10^7 à 10^8 Pa pour obtenir des comprimés d'un diamètre de plus de 30 mm, d'une hauteur de 0,75 à 1,1 fois le diamètre mais qui atteint au moins 25 mm, d'une masse volumique de 0,8 à 1,2 grammes par cm^3 , d'une résistance à la rupture de 60 à 120 N, et dont la forme, le poids et la masse volumique sont choisis de telle sorte que les comprimés d'un poids de 15 à 50 g présentent pour une opération de lavage une teneur suffisante en agents de renforcement du pouvoir de lavage, c'est à dire 10 à 30 g d'agents dans les proportions suivantes:

2 à 30 parties en poids de tensio-actif non ionique

0,5 à 20 parties en poids d'un composé quaternaire d'ammonium et/ou d'un dérivé d'amine grasse et/ou d'un dérivé d'acide aminopropionique

2 à 30 parties en poids d'un activateur de composés peroxydés

0 à 5 parties en poids d'un agent complexant des métaux lourds,

et qu'ainsi les comprimés sont brassés avec le linge et par lui au cours de l'opération de lavage, de sorte qu'ils se dissolvent rapidement et complètement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, avant la formation du granulé, l'on ajoute 1 à 5 % en poids d'un agent de désagrégation du granulé, par rapport au granulé dépourvu de couche de protection.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'avant la compression l'on ajoute au granulé séché 10 à 20 % en poids, par rapport au granulé, d'un agent de désagrégation du comprimé, et de préférence d'un mélange de deux agents de désagrégation différents, en particulier d'un mélange de polyvinylpyrrolidone réticulée et/ou d'éthers de cellulose et/ou de silicate de magnésium et d'aluminium se gonflant dans l'eau.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'en cas de mélange de deux agents de désagrégation du comprimé, on ajoute une polyvinylpyrrolidone réticulée mélangée à des éthers de cellulose et/ou un silicate de magnésium et d'aluminium se gonflant dans l'eau dans une proportion en poids de 8 : 1 à 2 : 1.

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on granulé en cours de mélange au moins un activateur de composés peroxydés, avec au moins un alcooléthoxylate en C_{12} à C_{18} , avec au moins un composé azoté de la classe composée des composés quaternaires d'ammonium avec un seul radical alkyle ou

alkényle en C_{10} à C_{20} et pour le reste des radicaux alkyles en C_1 à C_4 , des produits d'addition de 1 à 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'une amine grasse primaire contenant un radical alkyle ou alkényle de 10 à 16 atomes de carbone, d'un sel sodique d'acide bêta-amino-alkyl- ou alkenylpropionique de formule $\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$, dans laquelle R représente un radical alkyle ou alkényle comptant 10 à 16 atomes de carbone, et le cas échéant avec une solution aqueuse d'un sel soluble dans l'eau d'un acide alcanepolyphosphonique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on réalise la granulation sous addition d'un ou de plusieurs matériaux poudreux de support, solubles ou non dans l'eau, pour les composants actifs liquides ou pâteux.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on saupoudre le granulé au moyen d'un matériau inerte finement dispersé et/ou d'un agent d'adsorption finement divisé, et que l'on l'asperge d'une solution de sucre, de préférence une solution de sucre de canne ou de sorbite,

de telle façon qu'après séchage jusqu'à une teneur en eau de 6 % en poids au plus, au moyen d'air à une température de 90 °C au plus, le granulé s'écoule bien et présente une couche externe essentiellement constituée de matériau inerte et/ou d'agent d'adsorption et de sucre.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise un agent tensio-actif non ionique du type éthoxylate d'alcool gras ou en particulier un éthoxylate d'oxalcool avec 12 à 18 et de préférence 14 à 15 atomes de carbone et de 3 à 10, de préférence 6 à 8 et en particulier environ 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool.

9. Procédée selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise un composé quaternaire d'ammonium, dérivé de l'ammoniac, avec un radical alkyle ou alkényle, en C_{10} à C_{20} , de préférence en C_{10} à C_{16} et en particulier un radical alkyle ou alkényle en C_{14} et pour le reste trois groupes méthyle, de préférence le bromure de tétradecyltriméthylammonium.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise un sel soluble dans l'eau d'acides alcanepolyphosphoniques du groupe des acides phosphonoalcanepolyphosphoniques et des acides alcanepolyphosphoniques amino et hydroxysubstitués, en particulier les sels alcalins de l'acide amino-tris-(méthylène phosphonique), l'acide diméthylaminométhanediphosphonique, l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique, l'acide 1-phosphonoéthane-1,2-dicarboxylique, l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique et de préférence le sel hexasodique de l'acide éthylènediaminotétraméthylène phosphonique.