

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 043 391 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.07.2006 Patentblatt 2006/30

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 7/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **99106370.2**

(22) Anmeldetag: **29.03.1999**

(54) **Verdichtetes Sprengmittelgranulat für gepresste Formkörper; dessen Herstellung und Verwendung**

High density disintegrating granulate for tablets; method for making it and its use

Désintégrant granulaire de haute densité pour comprimé; méthode de préparation et son utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

• **Poeschmann, Rainer**
47918 Tönisvorst (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.10.2000 Patentblatt 2000/41

(74) Vertreter: **Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner**
Braunsberger Feld 29
51429 Bergisch Gladbach (DE)

(73) Patentinhaber: **Dalli-Werke GmbH & Co. KG**
52224 Stolberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-98/40462 **WO-A-98/40463**
WO-A-98/55575 **DE-A- 19 722 832**
DE-A- 19 739 384

(72) Erfinder:
• **Hartan, Hans-Georg Dr.**
47625 Kevelaer (DE)
• **Souren, Jürgen Dr.**
52224 Stolberg (DE)
• **Philippsen-Neu, Elke Dr.**
50765 Köln (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 043 391 B1

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).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Hilfsmittelgranulat, aufgebaut aus Cellulose und gegebenenfalls Cellulose-/Stärkederivaten, polymeren Bindemitteln und gelbildenden Tensiden, das als Sprengmittel für Tabletten in u.a. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper geeignet ist. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung der Granulate und deren Verwendung beschrieben.

[0002] Sprengmittel für Tabletten oder Granulate sind Hilfsstoffe, die den Zerfall von Tabletten oder des Granulats bei Kontakt mit Flüssigkeiten, insbesondere Wasser positiv beeinflussen. Dabei soll sowohl der Zerfall von Tabletten in grobe Teile als auch nachfolgend ein Zerfall in kleinere Partikel bis hin zur Auflösung /Dispergierung aller Waschmittelbestandteile bewirkt und beschleunigt werden.

[0003] Tabletten werden durch Pressen eines Ausgangsgranulats mit bestimmten Drücken hergestellt, wobei die Schüttdichte, die z.B. bei Kompaktwaschmitteln ca. 900g/l beträgt, nach dem Tablettieren auf 1200 g/l steigt. Solche Tabletten mit höheren Dichten als das Ausgangsgranulat sind naturgemäß schlechter löslich /zerteilbar als das Ausgangsgranulat. Da sie sich bei der Anwendung in der Waschmaschine jedoch schnell auflösen sollen bzw. zerfallen und auflösen sollen, ist der Zusatz von den Zerfall fördernden Sprengmitteln angebracht.

[0004] Je nach Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung sind unterschiedliche Preßdrücke zur Tablettierung erforderlich. So können sich durch die Art des Builders, zum Beispiel Phosphat, Zeolith, Disilikat oder Schichtsilikat, unterschiedliche erforderliche Pressdrücke ergeben und damit unterschiedlich harte oder kompakte Tabletten entstehen. Um die Tabletten sicher gegen äußere mechanische Einwirkungen, etwa beim Transport oder beim Runterfallen gegen Zerbrecen zu schützen, sollten sie jedoch eine Festigkeit von 50 N oder höher aufweisen.

[0005] Für die praktischen Anwendung ergeben sich üblicherweise zwei Möglichkeiten der Zugabe der Tablette in die Waschmaschine, einerseits in die Einspülkammer und andererseits in die Waschtrommel. Die Anforderungen an den Tablettenzerfall sind je nach Zugabeort unterschiedlich.

[0006] Die Zugabe in die Einspülkammer ist für den Anwender am bequemsten und für die Qualität des Waschvorganges am sichersten. Jedoch werden sehr hohe Anforderungen an die Zerfallsgeschwindigkeit der Tablette gestellt. Besonders der erste Schritt des Zerfalls der Tablette in grobe Teile muß sehr schnell vonstatten gehen, weil sonst Reste der Tablette in der Einspülkammer verbleiben und nicht zum Waschen genutzt werden. Üblicherweise steht bei modernen Waschmaschinen eine Zeit von ca. 30 sec für die Einspülung der Tabletten über die Einspülkammer zur Verfügung. Die Tabletten müssen sowohl bei heißem als auch bei kaltem Einspülwasser ihre Funktion erfüllen. In der Waschtrommel liegen für den Zerfall der Tablette andere Bedingungen vor, da sowohl mechanische Reibung als auch steigende Wassertemperaturen den Auflöseprozess der Tablette beeinflussen.

[0007] Das Problem der langen Zerfallszeiten von hochverdichteten Formkörpern ist schon aus der Pharmazie bekannt. Eine große Anzahl von Verbindungen und Mischungen sind als Tabletten Sprengmittel in der pharmazeutischen Praxis bekannt. Nach ihrem Wirkungsmechanismus werden für Tabletten Sprengmittel mehrere Modelle diskutiert, etwa die Entwicklung von Gasblasen (Brausepulver), die gegenseitigen Teilchenabstoßung, der Wassertransport (Dochtwirkung) und die Quellung / Ausdehnung durch Wasseraufnahme.

[0008] Aus der Literatur sind viele Verbindungen bekannt, die stark quellen. Oftmals ist jedoch die Quellgeschwindigkeit zu gering. Neben der Quellgeschwindigkeit und dem Quellvolumen ist besonders der Quelldruck für die Anwendung wichtig.

[0009] Um diese Eigenschaften zu messen, sind verschiedene Methoden bekannt. Man kann die Ausdehnung ohne Gegendruck oder auch den Quelldruck ohne Ausdehnung messen. Kombinierte Meßmethoden, wobei sowohl der Quelldruck als auch die Ausdehnung erfaßt werden, sind besonders geeignet, Voraussagen zur Eignung von Sprengmitteln in Tabletten zu treffen. Eine solche Methode ist die Messung der Quellkinetik. Hier wird die zeitliche Abhängigkeit der Ausdehnung unter Belastung eines Sprengmittels bestimmt. Es gehen also sowohl der Quelldruck als auch die Ausdehnung in das Ergebnis ein. Es ist bekannt, daß als Sprengmittel geeignete Produkte sich beim Quellvorgang linear oder auch nichtlinear ausdehnen können. Die nichtlinear quellenden Sprengmittel sind wegen der schnelleren Wirkung deutlich besser geeignet als linear quellende Produkte.

[0010] Den Ausführungen der WO 98/ 55575 zum Stand der Technik ist zu entnehmen, daß auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel auch die Sprengmittel eingesetzt werden können, die bei der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannt sind.

[0011] In der DE-OS 2 251 249 werden z.B. rasch zerfallende Arzneimitteltabletten beschrieben, die durch Verpressen von Arzneimittelgranulat und Sprengmittelgranulat hergestellt werden. Die Verwendung granularer Ausgangsmaterialien führt zu einer porösen Tablettenstruktur. Beispielhaft wird ein Sprengmittelgranulat auf Basis von Stärke mit einer Teilchengröße von 2,0 bis 0,3 mm verwendet.

[0012] Aus der DE-OS 2 355 204 sind Arzneitabletten bekannt, die aus granularen Bestandteilen gepreßt werden, wobei die Granulate aus Gründen der Tablettenstabilität vor dem Verpressen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von unter 2% eingestellt werden.

[0013] Die US 3,629,393 beansprucht Arzneimitteltabletten mit verzögerter Abgabe des Wirkstoffes, die aus granularen

EP 1 043 391 B1

Bestanteilen gepreßt werden, wobei Sprengmittel aus hochmolekularen, wasserquellbaren Verbindungen, wie etwa Cellulosederivate in Form von Granulaten eingesetzt werden. Die Granulatdimensionen bewegen sich in den Beispielen um 0,84 mm.

Die US 4,072,535 beschreibt die Verwendung von Sprengmitteln aus vorkompakterter Stärke für Pharmaka und Waschmittel. Die Korngröße des Kompaktates beträgt 0,05 mm bis 0,42 mm, der Feuchtegehalt wird mit 9-16%, bevorzugt 11-13% angegeben. Die Desintegrationszeiten der Beispieltabletten liegen bei mehreren Minuten.

[0014] Aus der DE-OS 2 321 693 sind Waschmitteltabletten bekannt, die 1 bis 25 Gew.% faserförmiger Cellulose als Sprengmittel enthalten. In den Beispielen werden Tabletten mit einer Festigkeit von 15 bis 19 N hergestellt, wobei kompaktierte Cellulosegranulate verwendet werden.

[0015] In der EP 0 170 791 werden tablettenförmige Waschzusätze beschrieben, die aus granulatformigen Bestandteilen gepreßt werden, wobei auch 1 bis 5 Gew.% granulatformige Tabletten Sprengmittel auf Basis von vernetztem Polyvinylpyrrolidon und/oder Celluloseethern zum Einsatz kommen. Die Granulate sollen frei von Staubanteilen sein. Die Tabletten weisen Bruchfestigkeiten von 50 bis 120 N auf und weisen lange Lösezeiten von mehreren Minuten auf.

[0016] Aus WO98/40463 sind wasch- oder reinigungsaktive Formkörper bekannt, die unter Verwendung eines Sprengmittelgranulates hergestellt werden, das ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser und eine Korngrößenverteilung aufweist, bei der mindestens 90 Gew.% eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm haben. Der Staubanteil < 0.1 mm liegt unter 1%. Das Sprengmittelgranulat enthält mindestens 20 Gew.% Sprengmittel, wie etwa Stärke, Stärkederivate, Cellulose, Cellulosederivate. Nach der Lehre dieses Patentes wirkt sich das Vorhandensein von anionischen oder nichtionischen Tensiden negativ auf die Tablettenzerfallszeit aus. Das Granulat wird durch herkömmliche Weise hergestellt, wie Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung wässriger Zubereitungen oder durch Granulierung, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung pulverförmiger Bestandteile. Detaillierte Verfahrensangaben zum Granulationsprozeß bzw. zu weiteren Verfahrensschritten nach der Granulierung der Sprengmittelgranulate werden nicht gemacht. Die beispielhaft hergestellte Waschmitteltablette enthält ein Sprengmittel auf Basis kompakterter Cellulose aus thermochemisch behandelten Holzstoffen und weist eine Tablettenhärte von 45 N auf. Tabletten mit höherer Festigkeit, d.h. über 50 N werden nicht beschrieben.

[0017] WO 98/ 55575 beschreibt ein Hilfsmittelgranulat für wasch- und reinigungsmittelaktive Formkörper. Die beanspruchten Hilfsmittelgranulate enthalten 10 bis 95 Gew% Cellulose mit Teilchengrößen unter 0,1 mm sowie 5 bis 90 Gew% mikrokristalline Cellulose. Gemäß der Beispiele werden in den Hilfsmittelgranulaten die Cellulosen teilweise mit Carboxymethylcellulose, TAED und Citronensäure/Bicarbonat kombiniert. Die Korngrößen des Kompaktates betragen mehr als 90 Gew% von 0,3 bis 2,0 mm, weniger als 5 Gew% kleiner 0,2 mm und weisen keinen Staubanteil auf. Für die Herstellung ist die Walzenkompaktierung des trockenen Vorgemisches bevorzugt. Detaillierte Verfahrensangaben zur Granulatherstellung werden nicht gemacht. Die unter Verwendung der Hilfsmittelgranulate beispielhaft hergestellten Waschmitteltabletten weisen niedrige Festigkeiten von 35 N oder weniger auf. Stabilere, stärker kompaktiertere Tabletten mit höherer Festigkeit ab 50 N werden nicht beschrieben.

[0018] In den nach veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen EP 1 004 656 A1 und EP 1 004 661 A1 werden Cellulose/Cellulosederivate bzw. Stärke/Stärkederivate zusammen mit verdickenden Tensiden und feinteiligen Polymerisaten der (Meth)acrylsäure in verdichteter, granulierter Form als Sprengmittelgranulat für Wasch- und Reinigungsmittel, Wasserenthärter und Fleckensalze in Tablettenform beansprucht. Die Granulate weisen eine nichtlineare Quellkinetik auf, wobei in Bezug auf den gesamten Quellvorgang in der Anfangsphase des Quellprozesses eine sehr starke Volumenvergrößerung auftritt. Über das Auflöseverhalten der Tabletten in der Einspülkammer einer Waschmaschine werden keine Angaben gemacht.

[0019] Die Patentanmeldung WO 98/ 40462 beschreibt einen Preßling aus pulver- und/oder granulatformigen Inhaltsstoffen, insbesondere Waschmittelinhaltsstoffen, der als Sprengmittel wirkende Partikel aus cellulosehaltigem Material enthält, das auch in kompakterter Form vorliegen kann. Besonders bevorzugt als Cellulosekomponente werden thermomechanisch (TMP) und chemischthermomechanisch (CTMP) behandelte Holzstoffe. Die Teilchengröße des kompaktierten Sprengmittels kann bei 0,2 bis 6 mm liegen. Über die Cellulosekomponente können dem Preßling auch tensidische Rohstoffe zugeführt werden, wobei 0,5 - 5 % Tensid / Preßling erwähnt werden. Das entspricht einem Tensidgehalt von ca 14 - 45 Gew% im Cellulose-Sprengmittel, wenn man die erwähnten Einsatzkonzentrationen an kompaktiertem Granulat von 3 bis 6 % /Preßling zugrunde legt. Detaillierte verfahrenstechnische Angaben zur Herstellung des Sprengmittelgranulates bzw. dessen Wirkung im Preßling in Form von Ausführungsbeispielen werden nicht gemacht.

[0020] Nach der EP 0 750 662 B1 ist es möglich Reinigungstabletten mit hoher Bruch- und Lagerstabilität herzustellen, wenn man bei der Herstellung wasserfrei arbeitet und die Mischungsbestandteile vorab hydrophobiert. Die Tabletten enthalten keine Sprengmittelgranulate und weisen Bruchfestigkeiten von >150 N auf, das Auflöseverhalten ist stark verzögert.

[0021] Zum Stand der Technik gehören auch Verkaufsprodukte der Firma Degussa AG mit der Bezeichnung Elcema G250 und Elcema G 400, welche aus kompakterter reiner Cellulose bestehen und seit 1971 als Tabletten Sprengmittel eingesetzt werden. Diese Produkte werden durch Trockengranulation hergestellt und haben eine Teilchengröße von 0,03 bis zu 0,40 mm. Der Feuchtegehalt liegt bei <6 % .

[0022] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Sprengmittelgranulat für Tabletten bereitzustellen. Es soll insbesondere derart schnell und stark quellen, daß damit gefertigte Tabletten in der Einspülkammer von Waschmaschinen während der kurzen Wassereinspülzeit weitgehend aufgelöst werden. Ferner soll das Sprengmittelgranulat eine hohe Abrasionsstabilität aufweisen und in seiner Wirkung nicht durch im Zuge seines Herstellungsprozesses zwangsläufig anfallende Fein- und insbesondere Staubanteile eingeschränkt werden. Weiterhin sollen die Sprengmittel in Tabletten mit hohen Festigkeiten über 50 N eine Kombination aus guter Sprengwirkung und guter Löslichkeit gewährleisten und durch Lagerung der Tabletten über mehrere Wochen nur geringe Alterungserscheinungen in Form einer Abschwächung der Eigenschaften erfahren.

[0023] Darüber hinaus umfaßt die Aufgabe auch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung der Sprengmittelgranulate sowie deren Verwendung in Tabletten für Wasch- und Reinigungsverfahren.

[0024] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein verdichtetes Sprengmittelgranulat für Tabletten, aufgebaut aus

A) 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere, modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate,

B) 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels in Form eines Polymerisates bzw. Copolymerisates der (Meth)acrylsäure und /oder deren Salze,

C) 0 - 7 Gew.% mindestens eines flüssigen, mit Wasser gelbildenden Tensides,

wobei sich die Summe aus A), B), und C) zu 100 Gew.% ergänzt,

dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % aufweist.

[0025] Überraschender Weise wurde gefunden, daß die Sprengmittelkompaktate wirksamer sind, wenn sie einen bestimmten Wassergehalt aufweisen. Gemäß der Lehre des Standes der Technik und der praktischen Erfahrung war zu erwarten, daß ein möglichst niedriger Wassergehalt im Fertiggranulat zur besten Quellwirkung führen würde.

Komponente A:

[0026] Hier wird in Wasser nicht lösliche, quellbare Cellulose verwendet. Als besonders geeignet haben sich Fibrillen nativer Cellulose mit einer maximalen Länge von 0,30 mm erwiesen. Es können sowohl mikrokristalline als auch amorphe feinteilige Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

[0027] Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann in einer vorteilhaften Ausführung 350 g/l bis 550 g/l betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate liegen typisch im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l.

[0028] Die Teilchengröße der feinteiligen Cellulose liegt bevorzugt zwischen 0,030 mm und 0,20 mm, im Falle von aufgranulierten Typen ist die bevorzugte mittlere Teilchengröße zwischen 0,350 mm und 0,800 mm. Die Teilchengröße der feinteiligen Cellulosederivate beträgt bevorzugt 0,030 mm bis 3,0 mm.

[0029] Der Anteil der Cellulose im Sprengmittelgranulat liegt zwischen 60 bis 99 Gew%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew%.

[0030] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden auch regenerierte Cellulosen wie Viskose verwendet. Besonders regenerierte Cellulosen in Pulverform zeichnen sich durch eine sehr gute Wasseraufnahme aus. Das Viskosepulver kann dabei aus geschnittenen Viskosefaser oder durch Fällung der gelösten Viskose hergestellt werden. Auch durch Elektronenstrahl abgebaute niedermolekulare Cellulose ist beispielsweise zur Herstellung des Sprengmittelgranulates geeignet. In einer vorteilhaften Ausführungsform werden weichgemachte Regeneratfasern verwendet. Als ein typischer Weichmacher für derartige Produkte sei hier beispielsweise Glycerin erwähnt.

[0031] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Granulate in einer vorteilhaften Ausführungsform in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie carboxymethylmodifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, gegebenenfalls kombiniert mit einer Modifizierung die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind

[0032] Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat-, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken

können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden.

[0033] In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

Komponente B:

[0034] Als Bindemittel werden Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren im Granulat verwendet. Die Polymerisate sind ausgewählt aus der Gruppe Homopolymeren der (Meth)acrylsäure, aus der Gruppe der Copolymeren mit folgenden Monomerkomponenten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und/oder ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Acrylestern und/oder Vinylestern und/oder Vinylethern bzw. deren Verseifungsprodukten und/oder Vernetzern und/oder Pfropfgrundlagen auf Basis von Polyhydroxverbindungen.

[0035] Als besonders geeignet haben sich unvernetzte Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie etwa Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt. Als gut geeignete Bindemittel haben sich auch ter- und quattropolymer Polycarboxylate erwiesen, aufgebaut aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und gegebenenfalls voll oder teilweise verseiften Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Polyhydroxyeinheiten, wie etwa Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren. Beispiele für geeignete Polymerisate befinden sich in den Patentschriften DE 43 00 772, DE 42 21 371 und WO 95/17444.

[0036] Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver angewendet werden. Die Bindemittelpolymerisate liegen vorzugsweise in teil bzw. vollneutralisierter Form vor, wobei die Salzbildung vorzugsweise mit Kationen von Alkalimetallen, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen erfolgt.

[0037] Der Anteil der Polymeren/Copolymeren im Sprengmittel liegt zwischen 1 und 40 Gew%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew%. Polymergehalte oberhalb 15% im Sprengmittel führen zu härteren Sprengmittelgranulaten, während Polymergehalte unter 1% zur Bildung weicher Granulate neigen, die weniger abriebbeständig sind.

[0038] Geeignete Polymerbindemittel sind auch vernetzte Polymere aus (Meth)acrylsäure. Sie werden bevorzugt als feinteilige Pulver angewendet und weisen bevorzugt mittlere Teilchengrößen von 0,045 mm bis 0,150 mm auf und werden bevorzugt mit 0,1 bis 10 Gew.% eingesetzt. Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 0,150 mm ergeben zwar auch gute Sprengmittelgranulate, führen aber nach dem Auflösen der mit den Granulaten hergestellten Tabletten zu visuell als Teilchen sichtbaren Quellkörpern, die sich beispielsweise im Falle von Textilwäschen deutlich sichtbar auf dem Textilgut in störender Weise ablagern.

[0039] Eine besondere Ausführungsform der Erfindung stellt die Kombination von löslichen Poly(meth)acrylat Homo- und Copolymeren und den zuvor genannten feinteiligen vernetzten Polymerteilchen dar.

[0040] Geeignete Co-Bindemittel, die gleichzeitig einen Tensidcharakter haben, sind auch sogenannte Polymertenside. Hierunter werden Reaktionsprodukte verstanden, die neben den typischen Polymerstrukturen der zuvor genannten Bindemittelpolymere zusätzliche, eine Tensidwirkung entfaltende Strukturelemente aufweisen. Ausgewählt sind hier Pfropfpolymer mit alkoxyliertem Fettalkohol oder carboxylathaltige Polymere mit methoxyalkylenoxid-Monomereinheiten zu erwähnen, ferner MaleinsäureNinylether/längerkettige Fettamin-Copolymere sowie Halbamide von Maleinsäurecopolymeren und Copolymere von Acrylsäure mit langkettigen Acrylaten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymertenside Alkylenoxideinheiten. Polymertenside können mit bis zu 30 Gew.% im Sprengmittelgranulat vorhanden sein.

Es hat sich gezeigt, daß zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate die vorgenannten Polymertenside in Alleinanzwendung ohne Anwesenheit von polymerer Bindemittelkomponente und ohne Tensidkomponente geeignet sind. Die erforderlichen Mengen an Polymertensid im Sprengmittelgranulat liegen im Bereich von 1 bis 40 Gew.%, bevorzugt bei 5 bis 20 Gew. %.

Demzufolge erfolgt eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe durch ein verdichtetes Sprengmittelgranulat für Tabletten, aufgebaut aus

A) 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere, modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate,

D) 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels

wobei sich die Summe aus A) und D) zu 100 Gew.% ergänzt,

dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % aufweist und das polymere Bindemittel D) ein Polymertensid gemäß Anspruch 7 ist.

Komponente C:

[0041] Als weiteren Bestandteil enthält das Sprengmittelgranulat ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside, die in Mengen bis zu 7 Gew.%, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew. % vorhanden sind. Wenn der Tensidgehalt im Sprengmittel zu hoch ist, resultieren neben einer erhöhten Abrasion der damit gefertigten Tabletten auch schlechtere Quelleigenschaften.

[0042] Die nichtionischen Tenside können beispielsweise Alkylpolyglucoside, Fettsäure-Alkylolamide, Fettsäure-Polyethylenglykolester, Fettaminooxethylate, Fettalkoholethoxylate mit 3-15 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid, Fettsäureglyceride, Sorbitanester, Saccharoseester, z.B. Saccharosepalmitat, Pentaerythrit-Partialester, die auch ethoxyliert sein können, sowie Alkylphenol-Polyethylenglykolether oder Phenolpoly-ethylenglykolether sein.

[0043] Die anionische Tenside können beispielsweise Alkylsulfate, lineare und verzweigte Alkybenzolsulfonate, Alkylglycerolether, Fettalkoholpolyethylenglycolethersulfate, Paraffinsulfonate, Alpha-Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, Phosphorsäureester oder Fettalkoholethercarboxylate sein.

[0044] Die amphoteren Tenside können beispielsweise Cocosfettsäureamidopropylbetain, modifizierte Imidazoline oder Fettsäureamidderivate mit Betainstruktur sein.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von Tensiden eingesetzt, in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden nur nichtionische Tenside eingesetzt.

[0046] Das erfindungsgemäße verdichtete Granulat zeichnet sich durch eine besondere Quellkinetik aus, die Ausdehnung ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear sondern erreicht nach sehr kurzer Zeit bereits ein sehr hohes Niveau. Von besonderem Interesse ist dabei das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser. Im Bereich des erfindungsgemäßen Wassergehaltes von 2 bis 8 Gew.% kommt es zu einer unerwartet hohen Volumenausdehnung, einer hohen Geschwindigkeit der Ausdehnung und einem hohen Quelldruck. Diese Eigenschaftskombination hat einen positiven Einfluß auf die mit den Sprengmitteln hergestellten Tabletten und führt dort zu kurzen Tablettenzerfallszeiten und einem sehr guten Einspülverhalten in den Dosierkammern der Waschmaschinen. Bei den Einspültests zeigt sich die überlegene Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel dadurch, daß fast sämtliche Tabletten zerfallen und weggespült werden.

[0047] Das spezifische Wasseraufnahmevermögen des erfindungsgemäßen Granulats ist sehr hoch und kann gravimetrisch bestimmt werden. Die auf diese Weise bestimmbare Wasseraufnahme beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %

[0048] Überraschenderweise hat sich weiterhin herausgestellt, daß ein gewisser Staubanteil, der nach der Lehre des Standes der Technik in Granulaten für Wasch- und Reinigungsmitteltabletten nicht vorhanden sein soll, im erfinderischen Sprengmittelkompaktat nicht stört und darüber hinaus zu einer guten Lagerstabilität der damit hergestellten Tabletten beiträgt. Anteile eines Feinstaubanteils von kleiner 0,1 mm bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 8 Gew.% können in den erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulaten vorhanden sein.

[0049] Die Flüssigkeitsaufnahme (auch als spezifische Porosität bezeichnet) der erfindungsgemäßen Sprengmittel ist im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik deutlich erhöht und liegt in einem Bereich von über 750 ml/kg, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1000 ml/kg. Diese hohe Flüssigkeitsaufnahme hat einen signifikanten Einfluß auf die Quellwirkung und den Wassertransport im Sprengmittel. Produkte nach dem Stand der Technik haben durchschnittlich Flüssigkeitsaufnahmewerte von ca. 600 ml/kg.

[0050] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate erfolgt zunächst durch Mischen der erfindungsgemäßen Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firmen Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt. Diese Vorcompounds bilden eine rieselfähige Ware, die einen Wassergehalt zwischen 10 und 80 Gew% hat. Der erforderliche Wassergehalt im Vorgemisch ist abhängig von der verwendeten Verdichtungseinrichtung. Ein Wassergehalt von mindestens 10%, bevorzugt 20% ist erforderlich, um eine gute Verdichtung zu erzielen und eine hohe Flüssigkeitsaufnahme im späteren Trockengranulat zu garantieren. Bei Wassergehalten zwischen 60 und 80 Gew.% ist darauf zu achten, daß es bei bestimmten Verdichtungsapparaten, wie etwa der Ringmatrizenpresse während während des Preßvorganges dazu kommen kann, daß das Wasser aus der Mischung gedrückt werden kann, wohingegen in Extruder keine derartigen Phänomene zu beobachten sind. D.h. die Verdichtungstechnik muß letztlich dem Wassergehalt der Vormischung angepaßt werden. Für Ringmatrizenpresse und Pelletierpressen hat sich ein Wassergehalt von 20 bis 60 Gew.%, bevorzugt von 20 bis 40 Gew.% bewährt. Darüber hinaus sollte auch aus wirtschaftlichen Gründen der Wassergehalt des Vorcompounds nicht höher als erforderlich sein, weil dieses Wasser im späteren Trockenprozeß unter Aufwendung von Energie entfernt werden muß.

[0051] Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Für das Quell- und Wasseraufnahmeverhalten des erfindungsgemäßen Granulats ist die abschließende Verdichtung wesentlich. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z. B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktates erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktformen wie Tabletten bzw. Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

[0052] Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

[0053] Durch die Verdichtung wird vorzugsweise ein Sprengmittelgranulat mit einer Schüttdichte von 100 g/l bis 500 g/l, besonders bevorzugt von 150 g/l bis 450 g/l und ganz besonders bevorzugt von 250 g/l bis 400 g/l erzeugt. Die Einhaltung einer bevorzugten Grenze der Schüttdichte von maximal 400 g/l hat sich wegen der besonders guten Quelleigenschaften als günstig erwiesen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Granulate auch bei diesen Schüttdichten eine sehr gute Abriebstabilität aufweisen.

[0054] Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Dabei werden die erfindungsgemäßen Granulate bevorzugt auf eine Teilchengrößenverteilung von 0,05 bis 3 mm, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 mm, eingestellt.

[0055] Eine Entfernung von Staubanteilen unter 0,1 mm kann z.B. mit üblichen Siebeinrichtungen durchgeführt werden. Da Staubanteile bis zu 10 Gew. in der Anwendung der erfindungsgemäßen Granulate überwiegend nicht stört, kann deren Abtrennung oftmals unterbleiben.

[0056] Im Trocknungsvorgang wird der erfindungsgemäße Wassergehalt von 2 - 8 Gew%, bevorzugt 2,5 - 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 - 5 Gew.% eingestellt. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 - 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 - 100°C) geeignet.

[0057] Die Erfindung schließt die Verwendung der verdichteten Granulate als Sprengmittel für gepreßte Formkörper, beispielsweise Tabletten, Würfel, Kugeln und dergleichen ein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Sprengmittel für Reinigungsmittelformulierungen, Waschmittelformulierungen, Fleckensalze, Wasserenthärter in Tabletten- oder Würfel-form.

[0058] Die erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate sind in den Formkörpern in Mengen von 0,5 Gew.% bis 15 Gew.% vorzugsweise 3 Gew.% bis 8 Gew.% und besonders bevorzugt 4 Gew.% bis 7 Gew.% enthalten.

[0059] Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen eine ausreichende Stabilität und Festigkeit auf, und ermöglichen eine sichere Handhabung, Verpackung und Lagerung. Bei Kontakt mit Wasser sollen sie jedoch rasch zerfallen, so daß die Bestandteile die gewünschte Wirkung entfalten können. Eine ausreichende Stabilität gegen mechanische Einwirkungen ist für Formkörper ab einer Bruchfestigkeit von 50 N gegeben. Die erfindungsgemäßen Granulate verleihen diesen hochverdichteten Formkörpern eine Zerfalls- und Auflösesecharakteristik wie sie sonst nur bei Formkörpern niedriger Festigkeit gegeben ist.

[0060] Die Formkörper für Waschmittelformulierungen enthalten in der Regel Gerüststoffe, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Tenside, Tablettierhilfsmittel, Sprengmittel und weitere übliche Zusätze und Hilfsstoffe.

[0061] Als Gerüststoffe kommen Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolith in Betracht. Weitere Bestandteile des Buildersystems können Füllstoffe wie Alkalicarbonat, Bicarbonate z. B. Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, Sesquicarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, oder Citrat, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsteinsäure und Äpfelsäure sein. Häufig werden als Hilfsgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren und deren Natriumsalze sein.

[0062] Auch Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Maleinsäure, Terpolymere und Quattropolymere aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkohol und sulfogruppenhaltigen Vinylverbindungen können verwendet werden. Insbesondere bevorzugt sind auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate, hergestellt aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylalkoholderivaten (wie sie in DE 43 00 772 C2 beschrieben sind) oder solche aus (Meth)acrylsäure, 2-Alkylallylsulfonsäure und Zuckerderivaten (wie in DE 42 21 381 C1 beschrieben) oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und Monomeren mit Sulfonsäuregruppen (beschrieben in DE 195 16 957 A).

[0063] Als weiteren Bestandteile werden Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 900 bis 30.000 verwendet, sowie carboxylierte Polysaccharide, Polyaspartate und Polyglutamat. Auch Mischungen mit verschiedenen organischen Buildern wie z.B. Zitronensäure sind möglich.

[0064] Übliche zu verwendende Bleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Dipiperazelaensäure und Dipiperdodecandisäuren. Der Gehalt an Bleichmitteln in Tabletten beträgt vorzugsweise 10-60 Gew.% und insbesondere 15-50 Gew.% . Um beim Waschen unter 60°C und darunter eine

gute Bleichwirkung zu erzielen, können Aktivatoren eingearbeitet werden. Geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H₂O₂ organische Persäuren bildenden N-Acyl und O-Acylverbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Ferner können acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol verwendet werden. Besonders geeignet als Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,2,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

[0065] Neben nichtionischen, anionischen und amphoteren Tensiden können in Waschmittelformulierungen auch kationische Tenside anwesend sein, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen mit C8 - C16 N-Alkyl- bzw. N-Alkenylgruppen und N-Substituenten wie Methyl-, Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylgruppen.

[0066] Auch Tablettierhilfsmittel werden gegebenenfalls eingesetzt, beispielsweise Polyalkylenglykole und Magnesiumstearate.

[0067] Beispiele für weitere übliche Waschmittelzusätze und Hilfsstoffe sind Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglykole, Hexametaphosphat, Phosphonate, Bentonite, Soil Release Polymere, Carboxymethylcellulosen.

[0068] Geschirrspültableten als eine Ausbildungsform von Reinigungsmittelformulierungen enthalten in der Regel als Gerüststoffe Polyphosphate, Pyrophosphate, Metaphosphate oder Phosphonate, Schichtsilikate, amorphe Silikate, amorphe Disilikate und Zeolithe, sowie Füllstoffe wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Äpfelsäure. Häufig werden als Hilfgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

[0069] Übliche Bleichmittel sind Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxyphosphate, Citratperhydrate, sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze, Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Dipiperazylsäure und Diperdodecandisäuren. Der Gehalt in den Tabletten beträgt vorzugsweise 10-60 Gew.-% und insbesondere 15-50 Gew.-%.

[0070] Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

[0071] Beispiele für weitere übliche Reinigungsmittelzusätze und Hilfsstoffe sind auch hier Enzyme, Magnesiumsilikate, Aluminiumaluminat, Benzotriazol, Glycerin, Magnesiumstearat, Polyalkylenglykole, Hexametaphosphat sowie Phosphonate.

[0072] Wasserenthärtungstabletten bestehen in der Regel aus Gerüststoffen wie Schichtsilikaten, amorphen Silikaten, amorphen Disilikaten und Zeolithen, sowie Füllstoffen wie Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumhydrogencarbonat, Citrat sowie Citronensäure. Häufig werden als Hilfgerüststoff Cobuilder und Dispergatoren mitverwendet. Solche Cobuilder oder Dispergatoren können Polyacrylsäuren oder Copolymere mit Polyacrylsäure und deren Natriumsalze sein.

[0073] Schaumarme nichtionische Tenside vom Typ Polyalkylenglykol und Alkylpolyglucoside werden ebenfalls eingesetzt.

[0074] Beispiele für weitere übliche Waschmittelzusätze und Hilfsstoffe sind Magnesiumsilikate, Polyalkylenglykole und Phosphonate.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform ist es mit den erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulaten möglich, Waschmitteltabletten mit Zerfallszeiten von bis zu 15 sec bei einer Tablettenbruchfestigkeit von bis zu 80 N herzustellen.

[0076] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen noch weiter erläutert. Alle Angaben beziehen sich auf Gewicht, es sei denn, es ist im Einzelfalle etwas anderes angegeben.

Prüfmethoden

Bestimmung des spezifischen Wasseraufnahmevermögens

[0077] Das spezifische Wasseraufnahmevermögen des erfindungsgemäßen Granulats kann gravimetrisch wie folgend bestimmt werden:

Eine definierte Granulatmenge (z.B. 2,00 g) wird in einen dünnen Papierbeutel, wie einem Teebeutel eingeschweißt und in ein Gefäß mit einem Überschuß an Wasser getaucht. Nach 3 Minuten Eintauchzeit wird der Beutel aus dem Wasser herausgenommen und 10 Minuten zum Abtropfen aufgehängt. Der Beutel wird gewogen und aus der Gewichts-differenz eines nassen Beutels mit und ohne Granulat die Wasseraufnahme bestimmt. Für die Bestimmung wird destilliertes Wasser verwendet.

Bestimmung der Quellkinetik

[0078] Zur Bestimmung der Quellgeschwindigkeit und der Quellschwindigkeit unter Belastung werden 3,00 g Granulat in ein

EP 1 043 391 B1

zylindrisches Kunststoffgefäß mit einem Innendurchmesser von 60 mm gegeben und mit einem wasserdurchlässigen Vlies abgedeckt. Die Schichtdicke des Granulates beträgt je nach Schüttgewicht 1- 3 mm . Auf das Vlies wird ein beweglicher, durchbohrter Stempel mit einem Gewicht von 58 g aufgesetzt und mit einem Wegmeßinstrument verbunden das den Weg des Stempels in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnet. Durch Zugabe von 70 ml Wasser wird das Granulat zum Aufquellen gebracht und die dadurch ausgelöste Verschiebung des Stempels (Weglänge) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt und graphisch ausgewertet.

Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme (spezifische Porosität)

[0079] Die Bestimmung der spezifischen Porosität des Sprengmittelgranulates erfolgt mittels einer bekannten Standardmethode zur Bestimmung des Maßes der Porosität von Feststoffen. Prinzip der Methode:

[0080] Der Feststoff wird mit Di-n-butylphthalat (DBP) vollständig getränkt und anschließend die in den Poren aufgenommene Flüssigkeit nach einer definierten Zeit unter definierten Bedingungen durch Zentrifugieren entfernt. Die Menge an absorbiertem DBP gilt als Maß für die Porosität des Feststoffes.

Durchführung:

3 g der Probe werden in einen handelsüblichen tarierten Glasfiliertiegel G3 eingewogen und mit 10 ml DBP versetzt. Diese Tiegel stellt man in ein Becherglas, dessen Boden mit Filterpapier ausgelegt ist. Nach genau 5 Minuten werden die Glasfiliertiegel gewogen , anschließend in Tefloneinsätze gestellt und 5 Minuten bei 1800 U/min zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren werden die Tiegel den Tefloneinsätzen entnommen und wiederum gewogen.

Die Porosität wird nach folgender Formel berechnet:

$$P = \frac{(M_2 - M_1) * 1000}{\text{Dichte} * E}$$

P = Absorptionsvermögen in ml DBP je kg Feststoff (Porosität)

M2 = Gewicht des Tiegels mit feuchter Probe nach Zentrifugieren in g

M1 = Gewicht des Tiegels mit trockener Probe mit Lösungsmittel in g

Dichte = 1,050 g/ml DBP

E = eingewogene Probenmenge in g

Methode zur Bestimmung der Tablettenzerfallszeit

[0081] Eine Wasch-und Reinigungstablette mit einem Gehalt von 5% Sprengmittel wird für den Test eingesetzt. In ein Becherglas werden 500 ml Weichwasser mit einer Temperatur von 23°C gegeben. In 10 cm Höhe wird ein Metallsieb mit einer Maschenweite von 4 mm angebracht. In dem Becherglas wird ein Magnetrührstab mit ca. 200 U/min in Bewegung versetzt und von oben eine Tablette auf das Sieb aufgelegt. Die Zeit vom Beginn der Tablettenzugabe bis zum Zerfall der Tablette wird mit einer Stoppuhr gemessen. Der Zerfall ist erreicht, wenn alle Tablettenteile durch das Sieb gefallen sind.

Testbedingungen für Einspülversuche von Waschmitteltabletten in Waschmaschinen:

[0082] In die Einspülshublade der Waschmaschine werden 3 Tabletten hintereinander eingestellt. Die Waschmaschine wird an eine Druckleitung mit 5 bar Stadtwasser angeschlossen und im 60°C-Normalprogramm gestartet. Die Einspülzeit beträgt dabei 30 sec, wobei die Maschine nur einmal Wasser nimmt. Der Versuch wird insgesamt viermal durchgeführt, wobei also 12 Tabletten eingesetzt werden. Nach jedem Einspülvorgang werden die zurückgebliebenen Tabletten gezählt. Die Gesamtmenge an nicht eingespülten Tabletten wird angegeben.

Bestimmung der Tablettenbruchfestigkeit

[0083] Für die Bestimmung der Tablettenbruchfestigkeit wird der Tablettenbruchfestigkeitstester vom Typ TB30/TBH30MD von der Firma Erweka verwendet. Dabei wird die Bruchfestigkeit mittels eines Dehnungsmeßstreifens mit einer Kraftmeßdose bestimmt. Die Meßgenauigkeit beträgt +/- 1N.

Nach entsprechender Programmierung wird die Tablette in die Meßeinrichtung eingelegt und der Meßvorgang gestartet. Das Gerät zeigt den Wert der Bruchfestigkeit an.

Abriebtest für Sprengmittelgranulate

[0084] In ein 500-ml-Becherglas werden 100g getrocknetes Sprengmittelgranulat mit einer Teilchengröße > 1 mm gegeben. In das Granulat taucht eine Metalldissolver - scheibe mit 3,5 cm Durchmesser ein, die mit einem Rührmotor verbunden ist.

Der Rührmotor wird auf 800 U/min eingestellt und eine Minute gerührt.

Dabei erfährt das Granulat einen mehr oder weniger deutlichen Abrieb.

Nach Ablauf der Zeit wird mittels Siebanalyse der Anteil der Kornfraktion mit < 1 mm bestimmt. Der Anteil < 1 mm wird in Prozent der Gesamtmenge angegeben.

Beispiele

Beispiele M1-M7 und Vergleichsbeispiele V1-V5

[0085] Die in den Beispielen verwendeten Sprengmittel wurden durch Naßkompaktierung auf einer Pelletierpresse der Firma Amandus Kahl hergestellt. Der Verdichtungsgrad wurde auf 1:3 eingestellt. Der Wassergehalt der Gemische vor der Verdichtung ist der Tabelle 1 zu entnehmen. Nach der Kompaktierung wurden die Granulate auf einem Walzen-trockner der Firma Babcock auf die angegebenen Feuchtegehalte getrocknet. Das Vergleichsbeispiel V5 wurden auf einer Walzenpresse WP 150 der Alexanderwerke ohne zusätzliches Wasser produziert. Der Preßdruck wurde auf 1,1 t/cm eingestellt. Die Granulate wurden auf einem Reibschneider zerkleinert. Die Trocknung erfolgte ebenfalls auf einem Bandtrockner.

Die Granulate weisen Teilchengrößen zwischen 0,3 und 2 mm auf, der Staubanteil unter 0,1 mm ist in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1: Rezepturen zur Herstellung von Sprengmitteln in Gew.% und Eigenschaften der Granulate

Sprengmittel	V1	V3	V4	V5	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Cellulose*	50	50	50	80	50	50	45	50	47	40	50
Lineares PAA**	12,5	12,5	12,5	20	12,5	12,5	10	10	12,5	10	-
Vernetztes PAA***								2			-
CMC###							15	5	10	20	-
Nio-Tensid##	0,5	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0,5	-
Polymertensid#											12,5
Wasser zur Kompakt. (Gew%)	37	37	37	0	37	37	29,5	29,5	30,5	29,5	37,5
Schüttdichte (g/l)	325	330	335	300	335	335	335	335	335	335	335
Feuchte (Gew%)	18	10	1	3	6	4	3	3	4	5	3
Staubanteil (Gew%)	2	4	8	5	7	8	6	5	5	5	7

% Angaben beziehen sich auf die Handelsform der Komponenten mit dem üblichen Wassergehalt.

*) Cellulose mit einer Faserlänge von 150 µm

**) lineares Polycarboxylat mit einem mittleren Molgewicht von 40.000

***) vernetztes Polycarboxylat mit einem mittleren Molgewicht von ca. 2 Mio

Polymertensid aus Acrylsäure/Maleinsäure mit 10 Gew.% gepropftem Alkylpolyglykosid

##) Fettalkoholtensid (C12/14, E004,7)

###) Carboxymethylcellulose

[0086] Als **Vergleichsbeispiel V2** wurde eine walzenkompaktierte Cellulose der Firma Degussa AG mit der Handels-Bezeichnung Elcema G 250 verwendet. (5% Feuchte, Schüttdichte 400 g/l

Flüssigkeitsaufnahme (Spezifische Porosität):

[0087] Beim Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels M2 mit dem Beispiel V2 ergaben sich deutliche Unterschiede in der Flüssigkeitsaufnahme, die durch Kompaktierverfahren und den Feuchtegehalt beim Kompaktieren begründet sind. Mit dem erfindungsgemäßen Feuchtegehalt beim Kompaktieren und Trocknen (M2) ergeben sich 950 ml/kg Aufnahme an DBP, das trockenkompaktierte und damit in der Kapillarstruktur zusammengedrückte Muster (V2) ergab eine

EP 1 043 391 B1

Aufnahme von nur 600 ml/kg DBP.

[0088] Damit zeigt sich, daß die Aufnahmefähigkeit der erfindungsgemäßen Sprengmittelgranulate gegenüber dem Vergleichsprodukt deutlich erhöht ist.

5 Beispiel 1:

[0089] Phosphathaltige Waschmitteltabelle: Festigkeit der Tablette und Einspültests unter Verwendung der Granulate der vorgenannten Beispiele:

10 Tabelle 2: Zusammensetzung Waschmitteltabelle:

Rohstoff-Menge in Gew.%	
Natriumtripolyphosphat	35
Natriumpercarbonat	19
TAED	4
Fettalkoholsulfat	14
Lineares Alkylbenzolsulphonat	4
Soda	8
Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	6
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	2
Enzymmix	1
Fettalkoholethoxilat (C12/14, EO=4,7)	2
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispielen V1-V5 und M1-M7	5

30 **[0090]** Tabelle 3 zeigt die Festigkeit und die Ergebnisse des Einspültests der einzelnen Waschmitteltabletten bei Verwendung der verschiedenen Sprengmittel:

Tabelle 3:

	Sprengmittel entspr. Beispiel	Feuchte (%)	Einspültest (nicht zerf. Tabl.)	Festigkeit [N]	Zerfallszeit [sec]
35	V1	18	10	61	50
	V2	5	10	58	52
	V3	10	6	60	40
	M1	6	1	62	12
40	M2	4	0	65	9
	V4	1	3	58	25
	M3	3	0	57	8
	M4	3	1	63	10
	M5	4	1	58	9
45	M6	5	0	59	7
	M7	3	0	58	9

50 **[0091]** Tabelle 3 zeigt, daß sowohl die Zusammensetzung als auch bei gleicher Zusammensetzung der Feuchtegehalt des Sprengmittelgranulates einen deutlichen Einfluß auf die Tablettenzerfallszeit haben. Sprengmittel mit dem bevorzugten Gehalt von 3-5 Gew% Wasser wie bei M2 zeigen auch die besten Zerfallszeiten der Tabletten. Werden zusätzlich noch geeignete quellbare Substanzen als Sprengmittelkomponente eingebaut, können die Zerfalleigenschaften noch weiter gesteigert werden.

55 **[0092]** Tabelle 4 zeigt den Einfluß der Lagerzeit (4 Wochen bei 40°C/ 60% rel. Luftfeuchte im geschlossenen Behälter) auf das Einspülverhalten von Tabletten mit Sprengmitteln.

EP 1 043 391 B1

Tabelle 4: Phosphathaltige Waschmitteltablette nach Tabelle 2

Beispiel	Feuchte des Sprengmittels [%]	Einspültest (Tablette)		Quellkinetik nach 3 Sek [mm]
		sofort	n. 4 Wochen	
5	V4	1	3	0,85
	M1	6	1	0,90
	M2	4	0	0,97
	V3	10	6	0,80
	V1	18	10	0,45
10	V2	6	10	0,47
	M3	3	0	2,0
	M4	3	1	1,7
	M5	4	1	1,6
15	M6	5	0	2,2

[0093] Tabelle 4 zeigt, daß der erfindungsgemäße Feuchtigkeitsgehalt im Sprengmittelgranulat zu überlegenen Eigenschaften der damit hergestellten Tabletten im wichtigen Einspültest führt bzw daß die Quellbarkeit mit Werten von 0,9 und höher den Vergleichsprodukten überlegen ist. Tabletten mit erfindungsgemäßigem Sprengmittel zeigen eine gute Lagerstabilität. Tabletten mit M3-M6 enthalten neben der Cellulose auch noch Cellulosederivate und weisen dadurch eine nochmals verbesserte Quellkinetik auf.

Beispiel 2:

[0094] Phosphatfreie Waschmitteltablette: Festigkeit der Tablette und Einspültest unter Verwendung eines der Granulate der vorgenannten Beispiele:

Tabelle 5: Granulat aus Beispiel M6/M7 in Zeolith-basierten Waschmittelrezepturen

Rohstoff-Menge in Gew. %			
Rezeptur	a)	b)	
Zeolith P	39	36	
Fettalkoholethoxilat (C12/14, EO=4,7)	4	7	
Natriumpercarbonat	16	16	
35 TAED	4	4	
Fettalkoholsulfat	10	11	
Lineares Alkylbenzolsulphonat	3	3	
Soda	4	4	
40 Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	5	5	
Enzymmix	1	1	
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	4	4	
Sprengmittelzubereitung gemäß			
45 - Beispiel V1, V2 ,M6,M7	5	5	
Natriumcitrat	5	5	

Tabelle 5.1

Rezeptur	Sprengmittel	Einspültest	Festigkeit [N]
a)	M6	1	57
b)	M6	0	51
a)	M7	0	73
b)	M7	0	59
Handelsübl. Tablette		1	30
Handelsübl. Tablette		11	80

EP 1 043 391 B1

(fortgesetzt)

Rezeptur	Sprengmittel	Einspültest	Festigkeit [N]
a)	V1	10	58
a)	V2	12	59

[0095] Auch hier zeigen die Vergleichsgranulate V1 und V2 deutlich geringere Wirkung als das erfindungsgemäße Produkt aus Beispiel M6/M7. Handelsübliche Tabletten zeigen unterschiedliches Löseverhalten. Tabletten niedriger Festigkeit lösen sich schneller als solche mit hoher Festigkeit.

Tabelle 6: Granulat aus Beispiel M3 in Disilikat-basierten Waschmittelrezepturen

Rohstoff-Menge in Gew.%

Rezeptur	a)	b)
Amorphes Disilikat	36	30
Fettalkoholethoxilat	2	7
Fettalkoholsulfat	11	15
Lineares Alkylbenzolsulphonat	4	2
Natriumpercarbonat	16	16
TAED	4	4
Acrylat-Maleat-Copolymer	-	3
Soda	7	4
Natriumcitrat	5	5
Mikrokristalline Cellulose (200 µm)	4	4
Entschäumer, optischer Aufheller, CMC, Phosphonat	5	4
Enzymmix	1	1
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel M3	5	5

Tabelle 6.1

Rezeptur	Einspültest	Festigkeit [N]
a)	0	65
b)	1	60

[0096] Das Granulat aus Beispiel M3 führte zu sehr guten Zerfallszeiten von Disilikat-Tabletten.

Beispiel 3:

[0097] Gepreßte Formkörper mit dem Verwendungszweck als Fleckensalz der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle 7

Rohstoff-Menge in Gew.%

Rezeptur

Soda-Disilikat Cogranulat	20
Soda	41
Nichtionisches Tensid	4
TAED	7
Enzymmix	1
Natriumpercarbonat	24
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel M2 bzw V2	3

EP 1 043 391 B1

[0098] Wasserenthärter der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle 8

Rohstoff-Menge in Gew. %

Zeolith	15
Natriumhydrogencarbonat	32
Zitronensäure	20
Polycarboxylat	17
Schichtsilikat	8
Prozeßhilfsmittel	5
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel M2 bzw. V2	3

[0099] Maschinen-Geschirr-Reiniger der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle 9

Rohstoff-Menge in Gew. %

Soda-Silikat Cogranulat	20
Tripolyphosphat	35
Soda	20
Natriumperborat	12
TAED	4
Enzymmix	2
Prozeßhilfsmittel	3
Parfum, Farbstoffe	2
Sprengmittelzubereitung gemäß Beispiel M2 bzw. V2	2

[0100] Ergebnisse zur Festigkeit und Zerfallszeit der Reinigungstabletten

Tabelle 10

Eigenschaft Zusammensetzung	Fleckensalz gemäß a)	Wasserenthärter gemäß b)	Maschinengeschirr-Reiniger gemäß c)
Festigkeit [N]	175	210	185
Zerfallszeit[sec] mit Sprengmittel V2	225	145	245
Zerfallszeit[sec] mit Sprengmittel M2	85	68	58

[0101] Die Tablettenzerfallszeit hochverdichteter Tabletten mit erfindungsgemäßigem Sprengmittel ist den Vergleichsprodukten überlegen.

Beispiel 4 und V7:

[0102] Einfluß eines hohen Tensidgehaltes auf die Eigenschaften des Sprengmittelgranulates

[0103] Ein erfindungsgemäßes Granulat (M2) mit einem Gehalt an nichtionischem Tensid von 0,5 Gew % wird mit einem Granulat der gleichen Rezeptur und

Herstellungstechnologie verglichen, dessen Nio-Tensidgehalt auf 12 Gew% erhöht wurde (V7).

Die folgende Tabelle 11 zeigt die Quellkinetik dieser beiden Granulate nach 3, 5 und 10 Sekunden Quellzeit.

Tabelle 11:

Beispiel	Quellweg in [mm] nach		
	3 sec	5 sec	10 sec
M2	0,97	1,0	1,1

EP 1 043 391 B1

(fortgesetzt)

Beispiel	Quellweg in [mm] nach		
	3 sec	5 sec	10 sec
V7	0,33	0,42	0,44

[0104] In einem weiteren Test wurde der Abrieb der beiden Muster M2 und V7 verglichen.

Tabelle 12: Abriebtest an den Mustern M2 und V7

Beispiel	Kornanteil < 1 mm in Gew%
M2	10
V7	35

[0105] Die Ergebnisse machen deutlich, daß Sprengmittelgranulate mit einem Tensidgehalt außerhalb der erfindungsgemäßen Ausführung sowohl im Quellverhalten als auch in der Abriebfestigkeit deutlich schlechtere Eigenschaftswerte aufweisen.

Patentansprüche

1. Verdichtetes Sprengmittelgranulat für Tabletten, aufgebaut aus

- A) 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere, modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate,
- B) 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels in Form eines Polymerisates bzw. Copolymerisates der (Meth)acrylsäure und /oder deren Salze,
- C) 0 - 7 Gew.% mindestens eines flüssigen, mit Wasser gelbildenden Tensides,

wobei sich die Summe aus A), B), und C) zu 100 Gew.% ergänzt,

dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % aufweist.

2. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 - 15 Gew.% polymeres Bindemittel und 0,1 bis 3,5 Gew.% Tensid enthält.

3. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tenside nichtionische und/oder anionische und /oder amphotere Tenside sind.

4. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tenside ausgewählt sind aus Fettalkoholethoxylaten mit vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid, Fettalkoholsulfaten, lineare Alkylbenzolsulfonaten, Alkylethersulfaten, Alkylpolyglykosiden und deren Mischungen.

5. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** bis zu 10 Gew.% vernetzte, feinteilige Polymerisate der (Meth)acrylsäure enthalten sind.

6. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0 - 30 Gew.% mindestens eines Polymertensides enthält.

7. Verdichtetes Sprengmittelgranulat für Tabletten, aufgebaut aus

- A) 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate,
- D) 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels

wobei sich die Summe aus A) und D) zu 100 Gew.% ergänzt,

dadurch gekennzeichnet dass,

das Sprengmittelgranulat einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew.% aufweist und das polymere Bindemittel D)

EP 1 043 391 B1

ein Polymertensid ist, ausgewählt aus Propfpolymeren mit alkoxyliertem Fettalkohol oder carboxylathaltigen Polymeren mit Methoxyalkylenoxid-Monomereinheiten, MaleinsäureNinylether/längerkettigen Fettamin-Copolymeren, Halbamiden von Maleinsäure-Copolymeren und Copolymeren von Acrylsäure mit langkettigen Acrylaten.

- 5
8. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen Feuchtigkeitsgehalt von 2,5 bis 7 Gew.%, vorzugsweise von 3 bis 5 Gew.% aufweist.
- 10
9. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** bezogen auf die Cellulose 0,1 bis 85 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.% wasserquellbare Polysaccharidderivate vorhanden sind.
- 15
10. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wasserquellbaren Polysaccharidderivate anionisch und/oder nichtionisch und/oder physikalisch und/oder vernetzt modifiziert sind und sich von Cellulose, Stärke und Polygalaktomannanen ableiten.
- 20
11. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Hydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylstärke, Alkylcellulose, Guarmehl oder Johannisbrotkernmehl verwendet wird.
- 25
12. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens eine Regeneratcellulose verwendet wird.
- 30
13. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Cellulosen und Polysaccharidderivate vor ihrer Verdichtung in Form feinteiliger Partikel mit Teilchengrößen zwischen 0,03 und 3 mm vorlagen.
- 35
14. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerisate bzw. Copolymerisate der (Meth)acrylsäure ausgewählt sind aus der Gruppe Homopolymeren der (Meth)acrylsäure, aus der Gruppe der Copolymeren mit folgenden Monomerkomponenten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und/oder ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Acrylestern und/oder Vinylestern und/oder Vinylethern bzw. deren Verseifungsprodukten und/oder Vernetzern und/oder Pfropfgrundlagen auf Basis von Polyhydroxverbindungen.
- 40
15. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Teilchengröße zwischen 0,05 und 3,0 mm, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 mm liegt.
- 45
16. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Porosität von 800 bis 1000 ml/kg aufweist.
- 50
17. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 8 Gew.% eines Feinstaubanteils von kleiner 0,1 mm enthält.
- 55
18. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Schüttdichte von 100 g/l bis 500 g/l, vorzugsweise von 150 g/l bis 450 g/l und besonders bevorzugt von 250 g/l bis 400 g/l aufweist.
19. Sprengmittelgranulat nach Anspruch 6 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymertenside Alkylenoxideinheiten im Polymergerüst eingebunden enthalten.
20. Verfahren zur Herstellung der Sprengmittelgranulate nach Anspruch 1 bis 19 durch Mischen der zu granulierenden Komponenten zu einem Vorgemisch und anschließendem Verdichten des Vorgemisches, **dadurch gekennzeichnet, daß**
- in dem Vorgemisch ein Feuchtigkeitsgehalt von 10 bis 80 Gew.% eingestellt wird und
 - nach der Kompaktierung auf einen Feuchtegehalt von 2 bis 8 Gew.% getrocknet wird und gegebenenfalls
 - durch Mahlung und Siebung die gewünschte Korngrößenverteilung eingestellt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verdichten mittels Walzen unter Friktion derselben oder mittels Walzen- oder Würfelpressen oder mittels Extruder oder mittels Ringmatrizen- bzw. Pelletierpressen erfolgt.

EP 1 043 391 B1

22. Verfahren nach Anspruch 20 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit Ringmatrizen- bzw. Pelletierpressen bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 20 bis 40 Gew. % kompaktiert wird.
- 5 23. Verfahren nach Anspruch 20 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Feuchtegehalt nach der Trocknung auf 2,5 bis 7 Gew.%, bevorzugt auf 3 bis 5 Gew.% eingestellt wird.
24. Verwendung eines Sprengmittelgranulates nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Sprengmittel für Tabletten, insbesondere für Wasch-, Reinigungs-, Wasserenthärtungs- und Fleckensalztabletten.
- 10 25. Verwendung eines Sprengmittelgranulates nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Sprengmittel in Waschmittelta-
bletten mit einer Bruchfestigkeit bis zu 80 N und einer Tablettenzerfallszeit von höchstens 15 sec.

Claims

- 15 1. Compacted disintegrant granular material for tablets, consisting of:
- A) 60 to 99 % by weight of a water-insoluble cellulose which is swellable in water and optionally other modified
20 water-swellable polysaccharide derivatives,
B) 1 to 40 % by weight of at least one polymeric binder in the form of a polymer or a copolymer of (meth)acrylic
acid and/or salts thereof,
C) 0 to 7 % by weight of at least one liquid surfactant which forms a gel with water,
- 25 wherein the sum of A), B) and C) amounts to 100 % by weight, **characterised in that** the disintegrant granular
material has a moisture content of from 2 to 8 % by weight.
2. Disintegrant granular material according to claim 1, **characterised in that** it contains from 1 to 15 % by weight of
polymeric binder and from 0.1 to 3.5 % by weight of surfactant.
- 30 3. Disintegrant granular material according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the surfactants are non-
ionic and/or anionic and/or amphoteric surfactants.
4. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the surfactants are
35 selected from fatty alcohol ethoxylates preferably having from 3 to 15 mol of ethylene oxide, fatty alcohol sulphates,
linear alkylbenzenesulphonates, alkyl ether sulphates, alkylpolyglycosides, and mixtures thereof.
5. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** it contains up to 10 %
by weight of crosslinked, finely-divided copolymers of (meth)acrylic acid.
- 40 6. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** it contains from 0 to 30
% by weight of at least one polymer surfactant.
7. Compacted disintegrant granular material for tablets, consisting of
- 45 A) 60 to 99 % by weight of water-insoluble cellulose which is swellable in water and optionally other modified
water-swellable polysaccharide derivatives,
D) 1 to 40 % by weight of at least one polymeric binder
- 50 wherein the sum of A) and D) amounts to 100 % by weight, **characterised in that** the disintegrant granular
material has a moisture content of from 2 to 8 % by weight and the polymeric binder D) is a polymer surfactant selected from
graft polymers with alkoxyated fatty alcohol or carboxylate-containing polymers with methoxyalkyleneoxide mono-
mer units, maleic acid/vinylether/longer-chain fatty amine-copolymers, semi-amides of maleic acid copolymers and
copolymers of acetyl acid with long-chain acrylates.
- 55 8. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** it has a moisture content
of from 2.5 to 7 % by weight, preferably from 3 to 5 % by weight.
9. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** from 0.1 to 85 % by

EP 1 043 391 B1

weight, preferably from 5 to 50 % by weight of water-swellable polysaccharide derivatives are present, based on the cellulose.

- 5 10. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the water-swellable polysaccharide derivatives are modified anionically and/or non-ionically and/or physically and/or in a crosslinked manner and are derived from cellulose, starch and polygalactomannan.
- 10 11. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** carboxymethylcellulose, carboxymethylstarch, hydroxyalkylcellulose, hydroxyalkylstarch, alkylcellulose, guar meal or locust bean seed is used.
- 15 12. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** at least one regenerated cellulose is used.
- 20 13. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** prior to compacting, the celluloses and polysaccharide derivatives are present in the form of finely-divided particles having particle sizes of between 0.03 and 3 mm.
- 25 14. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the polymers or copolymers of (meth)acrylic acid are selected from the group of homopolymers of (meth)acrylic acid, from the group of copolymers with the following monomer components: ethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or the anhydrides thereof and/or ethylenically unsaturated sulphonic acids and/or acrylic esters and/or vinyl esters and/or vinyl ethers or saponification products of vinyl ethers and/or crosslinkers and/or graft base materials based on polyhydroxy compounds.
- 30 15. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 14, **characterised in that** the particle size is from 0.05 to 3.0 mm, preferably from 0.1 to 1.5 mm.
- 35 16. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 15, **characterised in that** said granular material has a porosity of from 800 to 1000 ml/kg.
- 40 17. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 16, **characterised in that** it contains up to 10 % by weight, preferably up to 8 % by weight of a fine dust content of less than 0.1 mm.
- 45 18. Disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 17, **characterised in that** it has a bulk density of from 100 g/l to 500 g/l, preferably from 150 g/l to 450 g/l and most preferably from 250 g/l to 400 g/l.
- 50 19. Disintegrant granular material according to any one of claims 6 to 18, **characterised in that** the polymer surfactants contain alkyleneoxide units in the polymer skeleton.
- 55 20. Process for producing the disintegrant granular materials according to any one of claims 1 to 19 by mixing the components to be granular materials to form a premix and subsequently compacting the premix, **characterised in that** a moisture content of from 10 to 80 % by weight is adjusted in the premix and after compacting, the premix is dried to a moisture content of from 2 to 8 % by weight and optionally the desired grain size distribution is adjusted by milling and screening.
21. Process according to claim 20, **characterised in that** compacting is carried out using rollers under friction, roller or cube presses, extruders or by ring matrix presses or pelletising presses.
22. Process according to either claim 20 or claim 21, **characterised in that** compacting is carried out at a moisture content of from 20 to 40 % by weight using ring matrix or pelletising presses.
23. Process according to any one of claims 20 to 22, **characterised in that** the moisture content after drying is adjusted to 2.5 to 7 % by weight, preferably to 3 to 5 % by weight.
24. Use of a disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 19 as a disintegrant for tablets, in particular for washing tablets, cleaning tablets, water softening tablets and stain removal salt tablets.

25. Use of a disintegrant granular material according to any one of claims 1 to 19 as a disintegrant in detergent tablets having a breaking strength of up to 80 N and a tablet disintegration time of at most of 15 seconds.

5 **Revendications**

1. Désintégrant granulaire de haute densité pour pastilles, constitué de

10 A) 60 à 99 % en poids de cellulose non soluble à l'eau, gonflable dans l'eau et éventuellement d'autres dérivés de polysaccharides modifiés, gonflables dans l'eau,
 B) 1 à 40 % en poids d'un liant polymérique sous forme d'un polymérisat ou d'un copolymérisat de l'acide acrylique (méthylrique) et/ou des sels de ces derniers,
 C) au moins 0 à 7 % en poids d'un tensioactif qui est formé d'un gel avec de l'eau,

15 dans lequel, la somme constituée d'A), de B) et de C) donne un total de 100 % en poids,
caractérisé en ce que le désintégrant granulaire présente un taux d'humidité de 2 à 8 % en poids.

2. Désintégrant granulaire selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend 1 à 15 % en poids de liant polymérique et 0,1 à 3,5 de % en poids de tensioactif.

- 20 3. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** les tensioactifs sont des tensioactifs non ioniques et/ou anioniques et/ou des amphotères.

- 25 4. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les tensioactifs sont sélectionnés parmi les éthoxylates d'alcools gras comprenant de préférence 3 à 15 mol d'oxyde d'éthylène, de sulfates d'alcool gras, d'alkyle linéaire de bensènesulfonates, de sulfates d'éther alkylriques, de polyglycosides d'alkyl et les mélanges de ces derniers.

- 30 5. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comprend jusqu'à 10 % en poids de copolymérisats réticulés en particules fines de l'acide acrylique (méthylrique).

6. Désintégrant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins 0 à 30 % en poids d'un tensioactif polymérique.

- 35 7. Désintégrant granulaire de haute densité pour pastilles, constitué de :

A) 60 à 99 % en poids de cellulose non soluble dans l'eau, gonflable dans l'eau, et éventuellement d'autres dérivés de polysaccharides modifiés, gonflables dans l'eau

40 D) 1 à 40 % en poids d'au moins d'un liant polymérique

la somme constituée de A) et de D) donnant un total de 100 % en poids,

45 **caractérisé en ce que** le désintégrant granulaire présente un taux d'humidité de 2 à 8 % en poids et que le liant polymérique D) est un tensioactif polymérique, sélectionné parmi les polymères de tampon à l'alcool gras alcoxylyé ou de polymères contenant du carboxylate avec des unités monomériques d'oxyde de méthoxyalkylène, de l'acide maléique/de l'éther vinylique/des copolymères d'amine gras aux chaînes longues, des semi-amides de copolymères d'acide maléique et des copolymères d'acide d'acyle aux chaînes longues.

- 50 8. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** présente un taux d'humidité de 2,5 à 7 % en poids, de préférence de 3 à 5 % en poids.

9. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** présente, par rapport à la cellulose, 0,1 à 85 % en poids, de préférence 5 à 50 % en poids, de dérivés de polysaccharides gonflables dans l'eau.

- 55 10. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les dérivés de polysaccharides gonflables dans l'eau sont modifiés d'une manière anionique et/ou non ionique et/ou physique et/ou réticulée et sont dérivés de la cellulose, de l'amidon et des polygalactomannanes.

EP 1 043 391 B1

11. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'on utilise de la cellulose carboxyméthyllique, du carboxyméthylamidon, de la cellulose hydroxy-alkylique, de l'amidon hydroxyalkylique, de la cellulose d'alkyle, des brisures de guarée ou de la farine de fèves de caroube.
- 5 12. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'on utilise au moins une cellulose de régénération.
- 10 13. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la cellulose et les dérivés de polysaccharides étaient, avant la compression de ces derniers, disponibles sous forme de particules fines d'une granulométrie entre 0,03 et 3 mm.
- 15 14. Désintégrant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** les polymérisats voire les copolymérisats de l'acide acrylique (méthyllique) sont choisis parmi le groupe comprenant les homopolymères de l'acide acrylique (méthyllique), du groupe comprenant les copolymères aux composantes monomériques suivantes d'acides dicarboniques éthyléniques insaturés et/ou des anhydrides de ces derniers et/ou des acides sulfoniques éthyléniques insaturés et/ou des esters acryliques et/ou des esters vinyliques et/ou des éthers vinyliques voire les produits de saponification de ces derniers et/ou des réticulants et/ou des supports de tampon sur la base de composés polyhydriques.
- 20 15. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** la granulométrie se situe entre 0,05 et 3,0 mm, de préférence entre 0,1 et 1,5 mm.
- 25 16. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'il** présente une porosité entre 800 et 1000 ml/kg.
- 30 17. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'il** comprend jusqu'à 10 % en poids, de préférence jusqu'à 8 % en poids d'une teneur en poussière fine d'une granulométrie inférieure à 0,1 mm.
- 35 18. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'il** présente une densité en vrac de 100 g/l à 500 g/l, de préférence de 150 g/l à 450 g/l et plus préférentiellement de 250 g/l 400 g/l.
- 40 19. Désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 6 à 18, **caractérisé en ce que** les tensioactifs polymériques d'oxyde alkylène sont intégrés dans la structure polymérique.
- 45 20. Procédé de préparation du désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, par mélange des composantes à granuler pour créer un pré-mélange et comprimant ensuite le pré-mélange, **caractérisé en ce que** l'on
- ajuste le pré-mélange à un taux d'humidité de entre 10 et 80 % en poids et
 - sèche, suite au compactage, à un taux d'humidité entre 2 et 8 % en poids et éventuellement
 - ajuste la répartition de la granulométrie souhaitée par concassage et tamisage.
- 50 21. Procédé selon la revendication 20, **caractérisé en ce que** le compactage est réalisé par laminage sous friction de ce dernier ou par pressage/laminage ou granulation ou par une extrudeuse ou par une presse avec une matrice orbiculaire voire une machine à pelleter.
- 55 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, **caractérisé en ce que** le compactage par presse avec une matrice orbiculaire voire par une machine à pelleter est réalisé par un taux d'humidité de 20 à 40 % en poids.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, **caractérisé en ce que** suite au séchage, le taux d'humidité est réglé entre 2,5 et 7 % en poids, de préférence entre 3 et 5 % en poids.
24. Utilisation d'un désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 en tant que désintégrant pour pastilles, notamment pastilles de lavage, de nettoyage, d'adoucisateurs d'eau et de produits détachants.
25. Utilisation d'un désintégrant granulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 en tant que désintégrant dans des pastilles de lessive présentant une résistance à la rupture allant jusqu'à 80 N et un temps de désintégration

EP 1 043 391 B1

des pastilles de 15 secondes au maximum.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55