



(10) **DE 198 82 934 B3** 2012.02.23

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **198 82 934.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/20645**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/033948**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.10.1998**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **08.07.1999**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **23.02.2012**

(51) Int Cl.: **C11D 17/00** (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 7/16 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
09/000,693 **30.12.1997** **US**

(73) Patentinhaber:
Ecolab Inc., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 80335, München, DE

(72) Erfinder:
**Brittain, Kent R., Ellsworth, Wis., US; Heile J.,
Bernard, Apple Valley, Minn., US; Maier, Helmut
K., Golden Valley, Minn., US; Hodge, Charles
A., Cottage Grove, Minn., US; Wei, G. Jason,
Mendota Heights, Minn., US**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US	4 248 911	A
US	4 464 281	A
US	4 320 026	A
US	3 337 468	A
WO	95/ 18 213	A1

JP 04342800 A (abstract), Pat. Abstr. of
Jp. [online], [recherchiert am 23.10.2006], In:
DEPATIS

(54) Bezeichnung: **Verbesserte alkalische Zusammensetzung in Form eines festen Blocks**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer festen blockartigen funktionellen Zusammensetzung, wobei das Verfahren die Komponenten der Zusammensetzung stabilisiert und die hydrolytische Instabilität von anorganischen kondensierten Phosphatkomplexbildnern hemmt oder vermindert,
wobei das Verfahren umfasst, dass man

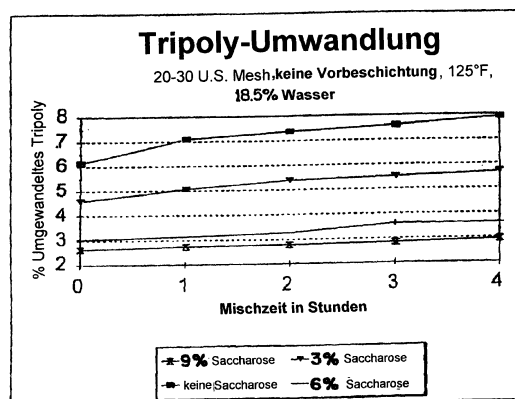
(i)

(a) 10 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Quelle für Alkalinität;

(b) mindestens 10 Gew.-% eines anorganischen kondensierten Phosphathärtekomplexbildners;

(c) eine wirksam stabilisierende und die Umwandlung hemmende Menge einer organischen Verbindung mit C4 oder mehr mit mindestens 2 vicinalen Hydroxylgruppen vereinigt, um eine gemischte Masse zu bilden, wobei die organische Verbindung ein Monosaccharid, Disaccharid oder Oligosaccharid umfasst, und

(ii) die gemischte Masse zu einem Feststoff formt, wobei weniger als 15 Gew.-% des kondensierten Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt werden.



Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft anorganische alkalische funktionelle Materialien, die in Form fester Blöcke hergestellt werden können. Funktionelle Materialien schließen Detergenzien, Einweichmittel, Reinigungsmittel auf Basis von Enzymen, Desinfektionsmittel bzw. Mittel mit antimikrobieller Wirkung etc. ein. Bei der Herstellung von festem funktionellen Material oder Detergenzien wird eine fließfähige oder flüssige Mischung zu einem Block geformt oder zur Verfestigung in einen großen Behälter, eine Flasche oder Kapsel gebracht. Nach der Verfestigung wird das feste wasserlösliche oder wasserdispergierbare Material oder Detergenz typischerweise mit einem Sprühsponder verteilt, der ein wässriges Konzentrat erzeugt, das an einem Zielort verwendet wird. Das Konzentrat kann direkt auf eine Vielzahl von Orten gerichtet werden, einschließlich einer Spülmaschine, einer Waschmaschine, einer Vorrichtung zur Reinigung von harten Oberflächen etc. Das offenbarte funktionelle Material behält einen hohen Grad an Funktionalität, insbesondere bei erhöhten Temperaturen während der Herstellung, Lagerung oder Verwendung, durch die Stabilisierung mit einer Verbindung mit vicinalen Hydroxylgruppen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Verwendung von festen blockartigen Zusammensetzungen bei Reinigungsarbeiten in Instituten und der Industrie wurde zuerst entwickelt mit Ecolab SOLID POWER®-Feststoffen oder der Blocktechnologie für feste Detergenzien. Diese Technologie wurde zuerst von Fernholz et al. in US 32,763 E und US 32,818 E beansprucht. Weiterhin werden pelletisierte alkalische Detergenzmaterialien bei Gladfelter et al., US 5,078,301 A, US 5,198,198 A und US 5,234,615 A gezeigt. Extrudierte alkalische Detergenzmaterialien werden von Gladfelter et al. in US 5,316,688 A offenbart.

[0003] Bei diesen Pioniertechnologien wurde wesentlich darauf geachtet, wie die alkalischen Materialien, basierend auf einem erheblichen Anteil an Natriumhydroxid, gegossen und verfestigt werden können. Bei den ersten festen Blockprodukten wurden erhebliche Anteile eines Verfestigungsmittels verwendet, typischerweise Natriumhydroxidhydrat, um das gegossene Material in einem Erstarrungsprozess unter Ausnutzung des niedrigen Schmelzpunkts von Natriumhydroxidmonohydrat zu verfestigen. Bei der Herstellung des festen Blocks wurden die teilchenförmigen Komponenten des Detergenz in einer flüssigen Phase, die wässriges Natriumhydroxid umfasste, dispergiert und gekühlt, um einen nützlichen funktionellen Feststoff mit der dispergierten Zusammensetzung zu verfestigen. Der entstehende Feststoff umfasst eine Matrix aus hydratisiertem Natriumhydroxid, wobei die anderen Detergenzinhaltstoffe in der hydratisierten Matrix gelöst, dispergiert oder suspendiert sind. In diesen Pionierprodukten ist niedrig schmelzendes Natriumhydroxidhydrat ein ideales Detergenz, da die hohe Alkalinität des kaustischen Materials eine ausgezeichnete Reinigung und effektive Herstellung bewirkt. Ein weiteres Hydratisierungsverfahren zur Herstellung von gegossenem, kaustischem oder auf Carbonat basierendem Detergenz wird in Heile et al. US 4,595,520 A und US 4,680,134 A offenbart.

[0004] Bei der Herstellung von festen blockartigen Detergenzzusammensetzungen wurde gefunden, dass Zusammensetzungen mit kondensiertem Phosphat hydrolytisch instabil sein können oder in weniger aktive Phosphatarten umgewandelt werden können. Wenn Zusammensetzungen mit kondensiertem Phosphat mit starker Base, Wasser, und gießfähigen flüssigen Zusammensetzungen in Kontakt kommen, können sie hydrolysieren und Orthophosphat- oder Pyrophosphatzusammensetzungen bilden. Die stark basischen und anderen chemischen Bestandteile der festen blockartigen Detergenzien können auch schädliche Wirkungen auf Chlorquellen oder Chlor abgebende Mittel, organische Materialien und die Gleichförmigkeit der Abgabe haben. Chlorquellen werden oft zum Entfärben verwendet. Solche Quellen für aktives Chlor reagieren oft mit Zusammensetzungen in dem festen Block und ihre Aktivität oder Konzentration wird unter ungünstigen Bedingungen erheblich vermindert. Organische Materialien, wie nichtionische Tenside oder Entschäumerzusammensetzungen können reagieren und braun werden, was den Feststoff verfärbt. Eine Vielzahl von Enzymzusammensetzungen kann auch in Kontakt mit alkalischen Materialien in dem festen funktionellen Material instabil sein. Die Instabilität kann das Ergebnis einer chemischen Inkompatibilität oder einer Deaktivierung der Enzymproteinstruktur bei hoher Temperatur sein. Schließlich kann unter bestimmten Umständen das gegossene feste blockartige Material ungleichförmig abgegeben werden. Unter ungleichförmiger Abgabe wird verstanden, dass dann, wenn der wässrige Sprühnebel in einem Sprühsponder mit der Oberfläche des alkalischen Materials in einer Kapsel in Kontakt kommt, eine halbkreisförmige erodierte Oberfläche gebildet wird. Das bedeutet, dass das kaustische Material verbraucht wird und die halbkreisförmige Oberfläche erodiert durch die kaustische Masse, bis der Sprühnebel den Boden der Flasche erreicht, wobei "Schultern" des kaustischen Materials in den unteren Ecken

der Kapsel zurückbleiben. Wenn die Sprühabgabe fortgesetzt wird, können diese Schultern oft zerbröseln und führen dazu, dass der Spender verstopft und führen zu einer nicht gleichförmigen Abgabe.

[0005] Bei der kommerziellen Herstellung von festen kaustischen Materialien kann die Hydrolyse von kondensierten Phosphatadditiven kontrolliert werden unter Verwendung einer Vielzahl sorgfältiger Verfahrenskontrollen. Einkapselte Chlorquellen wurden in festen Detergenzien verwendet, um Instabilitätsprobleme mit Chlor zu vermeiden. Es besteht ein erheblicher Bedarf, die Stabilität der eingekapselten Chlorquelle in festen Blockdetergenzien zu verbessern. Weiterhin kann die Stabilität eines oder mehrerer organischer Materialien in der unfreundlichen Umgebung des kaustischen festen Blocks, wenn dieser in Kontakt mit den reaktiven Chlorquellen kommt, zu einer erheblichen Instabilität führen. Es besteht ein Bedarf dafür, die Stabilität von organischen Materialien in festen Blockdetergenzien zu erhöhen. Schließlich kann die verbesserte Gleichförmigkeit der Abgabe die Wirtschaftlichkeit bei der Verwendung fester blockartiger Detergenzien verbessern. Somit besteht ein Bedarf dafür, die Gleichförmigkeit der Abgabe zu verbessern. Es besteht ein erheblicher Bedarf dafür, die Qualität der Abgabe oder Erosion, die durch die Einwirkung des Wassersprühnebels auf die Oberfläche des festen Detergenzes verursacht wird, zu verbessern. Weiterhin kann, wenn die Kapsel praktisch von Detergenz entleert ist, die ungleichförmige Auflösung des Materials einen Überschuss oder eine minimale Menge an gegossenem festen Material in das flüssige Konzentrat leiten, das dann in die Spülmaschine gerichtet wird.

[0006] Es wurde eine Extrusionstechnologie entwickelt, bei der die Hydrolyse von kondensiertem Phosphat während der Herstellung vermindert wurde, indem die Wassermenge und die Wärmebehandlung der Zusammensetzung während der Herstellung vermindert wurden. Solche Bedingungen verhindern eine Hydrolyse, da die Materialien nicht erheblich erwärmt werden, und, wenn sie erwärmt werden, nicht mit ausreichend Wasser in Kontakt kommen, um Bedingungen für eine hydrolytische Reaktion zu schaffen. Solche Verfahren werden von Olson et al. in EP 0 737 244 B1, ausgegeben am 15. Juli 1998, gezeigt.

[0007] Feste Detergenzien und Verfahren zu deren Herstellung sind auch in JP 04342800 A, WO 95/18213 und US 3,337,468 A beschrieben.

[0008] Bei der Herstellung von festen Detergenzien ist auch die Verwendung von organischen Verfestigungsmitteln bekannt. Solche Mittel schließen eine große Vielzahl von Materialien ein, einschließlich Materialien, die beim Kühlen verfestigen und bei einer Temperatur unterhalb ihres Schmelzpunktes härten. Ein Beispiel für ein solches Härtungsmittel sind Polyalkylenoxide, einschließlich Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Block- oder heterische (einschließlich statistische, alternierende und Pfropf-) Copolymere davon. Typischerweise haben solche Materialien ein Molekulargewicht von mehr als etwa 800 bis 8000 und mehr, enthalten keine vicinalen Hydroxylgruppen und es wurde in der Vergangenheit nicht gezeigt, dass sie zur hydrolytischen Stabilität von kondensierten Phosphatmaterialien beitragen. Repräsentative Beispiele für eine solche Offenbarung sind in Morganson, US 4,624,713 A und US 4,861,518 A gezeigt.

[0009] Cristobal lehrt in US 4,320,026 A eine Diolverbindung, um die Verfärbung bei festen Detergenzien zu vermindern.

[0010] Alternative Methoden zur Reduktion der hydrolytischen Instabilität von kondensierten Phosphaten haben Nutzen in Bereichen, wo der Zugang zu bekannter Technologie begrenzt ist. Dies kann kleine Hersteller, entfernte Hersteller oder Orte mit begrenzter Verarbeitungsmöglichkeit einschließen. Somit besteht ein erheblicher Bedarf dafür, alternative Möglichkeiten zur Herstellung von festen Detergenzien mit verminderter hydrolytischer Stabilität von kondensierten Phosphaten bereitzustellen.

Kurze Diskussion der Erfindung

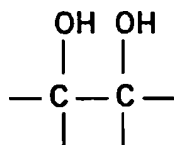
[0011] Es wurde gefunden, dass das Kombinieren einer organischen Verbindung mit Ca oder mehr, bevorzugt C_4-C_{16} , mit mindestens zwei vicinalen Hydroxylgruppen mit einer flüssigen Zusammensetzung, die unter Bildung einer festen blockartigen Detergenzzusammensetzung gegossen wird, (1) die Hydrolyse oder Umwandlung von kondensierten Phosphat-Komplexbildnern in weniger aktive Formen unterdrücken oder vermindern kann, (2) den Verlust an verfügbares Chlor (C12) liefernden Verbindungen vermindern kann, (3) eine Farbveränderung von organischen Materialien in festen Detergenzien vermindern kann, (4) die Enzymstabilität erhöhen kann und (5) die Qualität der Erosion des Feststoffs während der Abgabe verbessern kann. Die feste blockartige funktionelle Zusammensetzung, die erfindungsgemäß hergestellt wird, weist eine Umwandlungsrate von 15 Gew.-% oder weniger für das ursprünglich vorhandene kondensierte Phosphat-Komplexbildnermittel auf. Bevorzugt werden weniger als 10 Gew.-% des kondensierten Phosphat-Komplexbildners umgewandelt, bevorzugt unterliegen weniger als 7 Gew.-% der Umwandlung. Typischerweise wird die organische Verbin-

derung der fließfähigen Flüssigkeit oder der halbflüssigen Dispersionszusammensetzung vor der Zugabe des kondensierten Phosphatkomplexbildners zugegeben. Es wird ausreichend organische Verbindung zugegeben, um die Umwandlung zu begrenzen oder in anderer Weise die Eigenschaften des festen Blocks zu stabilisieren oder zu verbessern, so dass die Zusammensetzung, nachdem das Material gegossen und verfestigt ist, typischerweise eine Quelle für Alkalinität und mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-% der Menge an kondensiertem Phosphat-Komplexbildner, die während der Herstellung zugegeben wurde, enthält. Die organische Verbindung als inhibitor der Umwandlung liefert gegebenenfalls in Kombination mit einer Vielzahl anderer nützlicher Zusammensetzungen positive reinigende Wirkungen. Solche Mengen an stabilisierender Verbindung vermindern die Chlorverluste während des Vermischens und Verarbeiten des festen Detergenzes. Außerdem hemmt die stabilisierende Verbindung eine braune Verfärbung bei organischen Inhaltsstoffen in dem festen Detergenz. Das feste blockartige Detergenz, das aus einem Sprühspender abgegeben wird, erodiert gleichmäßig und verstopft während der Abgabe eines wässrigen Detergenzkonzentrats nicht die Spulmaschine. Schließlich behalten die Enzymkomponenten überraschende Anteile an Aktivität in den Blockchemikalien.

[0012] Erfindungsgemäß wurde somit ein Verfahren zur Herstellung einer festen blockartigen funktionellen Zusammensetzung gefunden. Dieses Verfahren beschreibt die Stabilisierung der Komponenten der Zusammensetzung, einschließlich der Hemmung oder der Reduktion der hydrolytischen Instabilität von anorganischen kondensierten Phosphat-Komplexbildnern. Dies wird erreicht, indem 10 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Alkalinitätsquelle, mindestens 10 Gew.-% eines anorganischen kondensierten Phosphat-Komplexbildners, eine wirksame Menge einer die Umwandlung hemmenden Verbindung, die eine organische Verbindung mit C4 oder mehr mit mindestens zwei vicinalen Hydroxylgruppen umfasst, vereinigt werden, wobei die organische Verbindung ein Monosaccharid, Disaccharid oder Oligosaccharid umfasst. Die Zusammensetzung wird vermischt und zu einem Feststoff geformt, bei dem weniger als 15 Gew.-% des Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt werden.

[0013] Die Erfindung betrifft auch eine feste blockartige alkalische Detergenzzusammensetzung, die mit diesem Verfahren hergestellt wurde. Die Detergenzzusammensetzung schließt 10 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Quelle für Alkalinität, 10 bis 45 Gew.-% eines anorganischen kondensierten Phosphat-Komplexbildners und 1 bis 15 Gew.-% eines die Umwandlung hemmenden Mittels ein. In der entstehenden Zusammensetzung werden weniger als 15 Gew.-% des Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt.

[0014] Für die Zwecke der Offenbarung bezieht sich der Ausdruck "mindestens zwei vicinale Hydroxylgruppen" auf eine Verbindung mit einem Strukturanteil, der das folgende Fragment:



einschließt, worin jede leere Bindung an Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder andere Atome, die für Moleküle in organischen Materialien üblich sind, die in festen Detergenzien verwendet werden können, gerichtet sein kann. Es wurde auch gefunden, dass die vicinalen Verbindungen der Erfindung durch eine Boratverbindung verbessert werden.

[0015] Für die Zwecke dieser Anmeldung bezieht sich der Ausdruck "Umwandlung" oder "umgewandelt" oder "hydrolytische Instabilität" auf die Tendenz von kondensierten Phosphat-Komplexbildnern, wie Natriumtripolyphosphat (STPP), mit Wasser bei erhöhter Temperatur unter Bildung einer Mischung von Pyrophosphat und Orthophosphat zu reagieren oder im Wesentlichen Orthophosphat zu bilden. Da kondensierte Phosphate, wie Tripolyphosphat, typischerweise hergestellt werden, indem Phosphatmolekülararten erwärmt werden, bis sie kondensieren, Wasser verlieren und kondensiertes Phosphat bilden, neigen die Bindungen zwischen den Phosphateinheiten, die eine relativ hohe Energie aufweisen, dazu, hydrolytisch instabil zu sein, insbesondere in Gegenwart von Wärme und/oder Laugen.

Kurze Diskussion der Zeichnungen

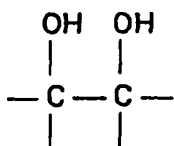
[0016] Die [Fig. 1](#) bis [Fig. 8](#) zeigen den einzigartigen Wert der Erfindung, bei der die vicinalen Hydroxylverbindungen anorganische kondensierte Phosphathärtekomplexbildner vor hydrolytischer Instabilität oder Umwandlung unter einer Vielzahl von Bedingungen und Formulierungen schützen. [Fig. 9](#) ist ein Blockdiagramm, das überraschend verbesserte Schmutz (insbesondere Lippenstift) entfernende Eigenschaften zeigt.

Detaillierte Diskussion

[0017] Die stabilisierten blockartigen funktionellen Materialien der Erfindung enthalten eine vicinale Hydroxidverbindung als die Umwandlung hemmende Verbindung oder chemischen Stabilisator. Es wurde eine Klasse von organischen Hydroxyverbindungen aufgefunden, die mit Alkaliquellen, anorganischen kondensierten Phosphaten, Wasser und anderen Komponenten, wie organischen Verbindungen, Chlorquellen, Enzymen, in solcher Weise eine Wechselwirkung eingehen, dass die Hydrolyse von kondensiertem Phosphat während der Herstellung und Lagerung vermindert wird und Stabilität und Dispergierbarkeit erhöht wird.

[0018] Es wurden funktionelle Materialien, unter anderem alkalische Detergenzien, Reinigungsmittel auf Enzymbasis, Desinfektionsmittel, Spülmittel etc., aufgefunden. Bei der Herstellung solcher Materialien wird das aktive funktionelle Material, z. B. ein Enzym, Tensid, Desinfektionsmittel etc. zu einer festen Matrix eines alkalischen Materials geformt. Wenn das alkalische Material abgegeben wird, wird das enthaltene funktionelle Material in dem wässrigen Konzentrat gelöst oder suspendiert zur Verwendung an einem Verwendungsort. Es wurde gefunden, dass in dem festen funktionellen Material die vicinale Hydroxyverbindung ein kondensiertes Phosphat, ein Enzym, ein organisches Tensid, z. B. ein nichtionisches Tensid oder anderes Material, stabilisiert und die Abgabeigenschaften verbessert.

[0019] Die die Umwandlung stabilisierenden Zusammensetzungen der Erfindung schließen eine organische C₄₊-Verbindung mit mindestens zwei vicinalen Hydroxylgruppen ein, die der folgenden Formel entspricht:



worin die leeren Bindungen zu Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff oder anderen üblichen Atomen in verfügbaren stabilisierenden Verbindungen entsprechen. Eine Klasse bevorzugter Umwandlungsinhibitoren sind die Monosaccharide, einschließlich Aldotetrose, Aldopentose, Aldoheptose, Aldooctose, Ketotetrose, Ketopentose, Ketoheptose etc. Solche Verbindungen schließen Erythrose, Ribose, Fructose, Glucose, Mannose, Galactose, Isomere und Derivate davon und andere ähnliche Monosaccharide ein. Zusätzlich sind Disaccharide, einschließlich Saccharose, Lactose, Cellobiose und Maltose nützlich. Höhere Trisaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide mit hohem Molekulargewicht können auch selektiv verwendet werden, scheinen aber eine verminderte Aktivität zu haben. Cellulose und oxidierte cellulosische Materialien scheinen, obwohl sie als Polysaccharid angesehen werden, einen geringeren Nutzen bei dieser Anwendung zu haben. Verbindungen, die solchen Kohlenhydraten strukturell ähnlich sind, können auch verwendet werden. Diese Verbindungen schließen 1,1-Dihydroxycyclohexan, 1,2,3-Trihydroxycyclohexan, Sorbit und Derivate ein und Derivate davon können häufig verwendet werden.

Alkalische Quellen

[0020] Um einen alkalischen pH zu liefern, umfasst die feste funktionelle Zusammensetzung eine Quelle für Alkalinität. Im Allgemeinen erhöht die Quelle für Alkalinität den pH der Zusammensetzung auf mindestens 10,0 in einer 1 gew.-%igen wässrigen Lösung und bevorzugt auf einen pH im Bereich von 10,5 bis 14. Ein solcher pH ist ausreichend zur Entfernung von Schmutz und Teilchen, wenn die Chemikalie an Ort und Stelle gebracht wird und erleichtert weiterhin die schnelle Ablösung von Schmutz. Die allgemeine Art der Quelle für Alkalinität ist nur auf solche chemischen Zusammensetzungen begrenzt, die eine erhebliche Wasserlöslichkeit haben. Beispielhafte Quellen für Alkalinität schließen Alkalicarbonate, -silicate, -hydroxide oder Mischungen davon ein. Die Quelle für Alkalinität kann durch übliche Gerüststoffe erhöht werden, die die Detergenzaktivität unterstützen, indem sie Härteionen komplexieren.

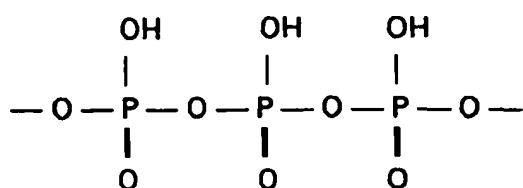
[0021] Die erfindungsgemäß hergestellte Zusammensetzung kann wirksame Mengen einer oder mehrerer alkalischer Quellen enthalten, um die Reinigung eines Substrats zu verbessern und die Schmutzentfernungsleistung der Zusammensetzung zu verbessern. Die Zusammensetzung umfasst 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 70 Gew.-% einer alkalischen Quelle, am meisten bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%. Die gesamte Alkalinitätsquelle kann ein Alkalihydroxid, -carbonat oder -silicat umfassen. Metallcarbonat, z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, Bicarbonat, Sesquicarbonat und Mischungen davon können verwendet werden. Geeignete Alkalihydroxide schließen z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid ein. Ein Alkalihydroxid kann der Zusammensetzung in Form von festen Perlen, gelöst in einer wässrigen Lösung oder einer Kombination davon zugegeben werden. Alkalihydroxide sind im Handel erhältlich als Feststoff in Form von pelletisierten Feststoffen oder Perlen mit

einer Mischung von Teilchengrößen im Bereich von etwa 12 bis 100 U.S.-Mesh oder als wässrige Lösung, z. B. als 50 gew.-%ige und 73 gew.-%ige Lösung. Beispiele für geeignete alkalische Quellen schließen ein Metallsilicat, wie Natrium- oder Kaliumsilicat (mit einem Verhältnis von $M_2O:SiO_2$ von 1:2,4 bis 5:1, wobei M ein Alkalimetall bedeutet) oder Metasilicat, ein Metallborat, wie Natrium- oder Kaliumborat und dgl.; organische Basen, wie Ethanolamine und Amine ein, und andere ähnliche alkalische Quellen können verwendet werden. Die Alkalinitätsquelle kann ein Alkalihydroxid, einschließlich Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid, enthalten. Mischungen dieser Hydroxidarten können auch verwendet werden. Alkalisilicate können auch als Alkalinitätsquelle für die erfindungsgemäßen Detergenzien dienen. Nützliche alkalische Metallsilicate entsprechen solchen der allgemeinen Formel $(M_2O:SiO_2)$, worin pro Mol M_2O weniger als ein Mol SiO_2 vorhanden ist. Bevorzugt ist für jedes Mol SiO_2 etwa 1 bis etwa 100 Mol M_2O vorhanden, wobei M bevorzugt Natrium oder Kalium umfasst. Bei dem bevorzugten Silicat ist das Verhältnis von $Na_2O:SiO_2$ etwa 1:2 bis 20:1. Bevorzugte Quellen der Alkalinität sind Alkalihydroxide, Alkaliorthosilicat, Alkalimetasilicat und andere wohl bekannte Detergenzsilicatmaterialien.

Komplexbildner

[0022] Um Wasser weich zu machen oder zu behandeln und die Bildung von Niederschlägen oder anderen Salzen zu verhindern, enthält die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung allgemein Komponenten, die als Komplexbildner, Gerüststoffe oder chelatisierende Mittel bekannt sind. Im Allgemeinen sind Komplexbildner solche Moleküle, die die Metallionen, die üblicherweise in Gebrauchswasser zu finden sind, komplexieren oder koordinieren können und dadurch verhindern, dass die Metallionen die Funktion der reinigenden Komponenten der Zusammensetzung stören. Jeder Komplexbildner kann erfindungsgemäß verwendet werden. Beispielhafte Komplexbildner schließen unter anderem Salze von Aminocarbonsäuren, Phosphonsäuresalze, wasserlösliche Acrylpolymeren ein. Das Molekulargewicht (M_n) dieser polymeren Materialien ist 200 bis 8000, bevorzugt 4000 bis 6000.

[0023] Ein wichtiger Bestandteil von stabilisierten festen gegossenen Detergenzmaterialien der Erfindung ist ein anorganischer kondensierter Phosphatkomplexbildner. Der Ausdruck „kondensiertes Phosphat“ deutet auf ein Material mit mindestens einer Gruppe der Formel



worin die leeren Bindungen auf andere Phosphatgruppen, Kationen, die Teil einer linearen, kondensierten oder cyclischen Phosphatzusammensetzung sein können, gerichtet sind.

[0024] Verbindungen mit Phosphatanteilen, die als Komplexbildner nützlich sind, sind kondensierte Alkaliphosphate, cyclische Phosphate, Organophosphonsäuren und Organophosphonsäuresalze. Nützliche kondensierte Phosphate schließen Alkalipyrophosphat, ein Alkalipolyphosphat, wie Natriumtripolyphosphat (ST-PP), das in vielen Teilchengrößen verfügbar ist, ein. Geeignete Organophosphonsäuren schließen Mono-, Di-, Tri- und Tetraphosphonsäuren ein, die auch Gruppen enthalten können, die Anionen unter alkalischen Bedingungen bilden können, z. B. Carboxy-, Hydroxy- und Thiogruppen.

[0025] Die Tendenz der kondensierten Phosphatmaterialien, umgewandelt zu werden, kann kontrolliert werden, indem ein kondensiertes Phosphat verwendet wird, das den Angriff von Lauge und Wasser auf das Komplexbildnermaterial vermindert. Solche Wirkungen können vermindert werden, indem ein Komplexbildner mit einer wirksamen Teilchengröße verwendet wird und indem Sperrtechnologien verwendet werden.

[0026] Das anorganische kondensierte Phosphat kann auch mit einem organischen Carboxylat, Phosphonat, mit Phosphonsäure oder Phosphonsäuresalz kombiniert werden. Die organischen Materialien können das Chelatisieren von Härteionen bei Reinigungsverfahren fördern. Geeignete Aminocarbonsäure-Chelatbildner schließen N-Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) ein. Diese Aminocarbonsäuren sind, wenn sie verwendet werden, im Allgemeinen in Konzentrationen im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 45 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3 bis 40 Gew.-% vorhanden.

[0027] Andere geeignete Komplexbildner schließen wasserlösliche Acrylpolymer mit -CO_2^{-1} -Seitengruppen ein, die verwendet werden, um die Waschlösungen unter den Bedingungen der endgültigen Verwendung zu konditionieren. Solche Polymere schließen Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, Acrylsäure-Itaconsäure-Copolymere, hydrolysiertes Polyacrylamid, hydrolysiertes Methacrylamid, hydrolysierte Acrylamid-Methacrylamid-Copolymere, hydrolysiertes Polyacrylnitril, hydrolysiertes Polymethacrylnitril, hydrolysierte Acrylnitril-Methacrylnitril-Copolymere oder Mischungen davon ein. Wasserlösliche Salze oder Teilsalze dieser Polymere, wie deren entsprechende Alkali- (z. B. Natrium- oder Kalium-) oder Ammoniumsalze können verwendet werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere ist etwa 4000 bis etwa 12 000. Bevorzugte Polymere schließen Polyacrylsäure, Teilnatriumsalze von Polyacrylsäure oder Natriumpolyacrylat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 4000 bis 8000 ein. Diese Acrylpolymer sind im Allgemeinen in Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 und am meisten bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% geeignet.

[0028] Geeignete Phosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure; Aminotri(methylenphosphonsäure); Aminotri(methylenphosphonat), das Natriumsalz der 2-Hydroxyethyliminobis(methylenphosphonsäure); Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure); Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat)natriumsalz; Hexamethyldiamin(tetramethylenphosphonat)kaliumsalz; Bis(hexamethylen)triamin-pentamethylenphosphonsäure ($\text{(HO}_2\text{)POCH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_6\text{N}[(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2)_2]$ und Phosphorsäure H_3PO_3 . Das bevorzugte Phosphorrat ist Aminotrimethylenphosphonsäure oder Salze davon, gegebenenfalls kombiniert mit Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure). Wenn Phosphonsäuren oder Salze als Komplexbildner erfindungsgemäß verwendet werden, sind sie in einem Konzentrationsbereich von 0,25 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das feste Detergenz, vorhanden.

Verfestigungsmittel

[0029] Die Erfindung kann auch ein Verfestigungsmittel umfassen, um eine feste Detergenzmasse aus einer Mischung chemischer Komponenten zu erzeugen. Im Allgemeinen kann jedes Mittel oder jede Kombination von Mitteln, die den notwendigen Verfestigungsgrad liefert und Wasserlöslichkeit aufweist, erfindungsgemäß verwendet werden. Ein Verfestigungsmittel kann ausgewählt werden aus organischen oder anorganischen Verbindungen, die der vorliegenden Zusammensetzung einen festen Charakter verleihen und/oder den löslichen Charakter kontrollieren, wenn sie in wässrige Umgebung gebracht werden. Ein bevorzugtes Mittel ist eines, das ein Hydrat eines Metalhydroxids oder -carbonats bildet. Das Verfestigungsmittel kann für eine kontrollierte Abgabe sorgen unter Verwendung von Verfestigungsmitteln, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit haben. Für Systeme, die eine geringere Wasserlöslichkeit oder eine geringere Auflösungsrate erfordern, kann ein organisches nichtionisches oder Amidhärtungsmittel geeignet sein. Für einen höheren Grad an Wasserlöslichkeit kann ein anorganisches Verfestigungsmittel oder ein löslicheres organisches Mittel, z. B. Harnstoff, verwendet werden. Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, um die Härte und die Löslichkeit zu variieren, schließen Amide, z. B. Stearinmonoethanolamid, Laurindiethanolamid und Stearindiethanolamid ein. Es wurde auch gefunden, dass nichtionische Tenside verschiedene Härtegrade und verschiedene Grade an Löslichkeit vermitteln können, wenn sie mit einem Kuppler, z. B. Propylenglycol oder Polyethylenglycol vereinigt werden. Die Farbstabilität der nichtionischen Tenside wird durch die Gegenwart der stabilisierenden Verbindungen der Erfindung verbessert. Nichtionische Tenside, die für die Erfindung geeignet sind, schließen Nonylphenoethoxylate, lineare Alkylalkoholethoxylate, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere, z. B. im Handel erhältliche Pluronic®-Tenside, die von BASF Wyandotte erhältlich sind, ein. Nichtionische Tenside, die besonders wünschenswert sind als Härter sind solche, die bei Raumtemperatur fest sind und inhärent eine verminderte Wasserlöslichkeit haben als Ergebnis einer Kombination mit dem Kupplungsmittel. Andere Tenside, die als Verfestigungsmittel verwendet werden können, schließen anionische Tenside ein, die hohe Schmelzpunkte haben, um einen bei der Temperatur der Anwendung festen Stoff zu liefern. Anionische Tenside, die sich als sehr nützlich erwiesen haben, schließen lineare Alkylbenzolsulfonattenside, Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate und alpha-Olefin sulfonate ein. Allgemein sind lineare Alkylbenzolsulfonate aus Kostengründen und Gründen der Effizienz bevorzugt. Andere Zusammensetzungen, die als Härtungsmittel für die festen Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können, schließen Harnstoff, auch bekannt als Carbamid, und andere organische verfestigende Mittel, einschließlich PEGs, nichtionische Tenside etc. ein. Die Verfestigungsmittel können in Konzentrationen verwendet werden, die die Löslichkeit und die erforderliche Strukturintegrität für die gegebene Anwendung fördern können. Allgemein liegt die Konzentration des Verfestigungsmittel in einem Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und am meisten bevorzugt 15 bis 20 Gew.-%.

Enzym

[0030] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch 0,01 bis 10 Gew.-% eines Enzyms, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, zur Entfernung von Schmutz und am meisten bevorzugt 1,0 Gew.-% eines Enzyms zur Entfernung von Schmutz enthalten. Geeignete Enzyme schließen die folgenden ein, ohne darauf beschränkt zu sein: Protease, Esperase, Amylase, Lipase und Kombinationen davon. Esperase und Protease dienen dazu, Proteine abzubauen, wohingegen Amylase Stärke abbaut und Lipase Fett abbaut. Wenn drei Enzyme verwendet werden, wäre der breiteste Bereich für jedes Enzym ein Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-%. So kann ein Vorwasch- oder Einweichmittel bis zu 15 Gew.-% Enzym enthalten, wenn drei verschiedene Enzyme verwendet werden.

[0031] Es wurde gefunden, dass die festen enzymhaltigen Detergenzien, die mit den erfindungsgemäßen stabilisierenden Verbindungen stabilisiert werden, weiter verbessert werden können unter Verwendung eines Boratstabilisierungsmittels. Die Kombination eines Alkaliborats mit den Stabilisatorzusammensetzungen mit vicinalen Kohlenwasserstoffen der Erfindung erzeugen eine verbesserte Stabilität. Borsäurechemie ist wie viele andere Chemiebereiche komplex und umfasst viele einfache und komplexe Verbindungen. Das Hauptanion bei Alkaliboratarten ist ein Alkali-(1:1)-Borat, wie $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Mischungen von $\text{B}(\text{OH})_3$ und $\text{B}(\text{OH})_4^{-1}$ erscheinen auch in klassischen Puffersystemen abhängig vom pH. Natriumborat, Kaliumborat, Dinatriumtetraborat, Dinatriumtetraboratpentahydrat, Dinatriumtetraborattetrahydrat etc. können in den stabilisierenden Materialien der Erfindung verwendet werden.

Bleichquelle

[0032] Die erfindungsgemäße Detergenzzusammensetzung kann auch eine verkapselte Chlor- oder Bleichquelle enthalten, bevorzugt das Natriumsalz von Chlorisocyanuraten, das OCl^- freisetzt unter Bedingungen, die normalerweise bei typischen Reinigungsverfahren vorliegen. Bevorzugte Arten schließen Natriumdichlorisocyanurat, Kaliumdichlorisocyanurat, Pentaisocyanurat und Hydrate davon ein. Eine bevorzugte Quelle für Chlor umfasst eine verkapselte Chlorquelle. Solche verkapselten Chlorquellen werden in Olson et al., US 4,681,914 A und US 5,358,635 A gezeigt. Die Chlor freisetzenden Substanzen, die als Kernmaterial der verkapselten aktiven Chlorverbindung geeignet sind, schließen Chlorkomponenten ein, die aktive Chlormolekülararten, wie HOCl , freisetzen können unter Bedingungen, die normalerweise in Spül- und Waschverfahren verwendet werden. Das funktionelle Material kann 0 bis 10 Gew.-% einer Bleichquelle oder eines verkapselten Bleichmaterials, aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% und am meisten bevorzugt 5 Gew.-% aus Gründen der Kosteneffektivität, enthalten. Geeignete Bleichquellen schließen die folgenden ein, ohne darauf beschränkt zu sein: Calciumhypochlorit, Lithiumhypochlorit, chloriertes Trinatriumphosphat, Natriumdichlorisocyanuratedihydrat, Kaliumdichlorisocyanuratedihydrat, Natriumdichlorisocyanurat, wobei die Bleichquelle bevorzugt Natriumdichlorisocyanuratedihydrat aus Gründen der Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit enthält.

Antimikrobielle Zusammensetzungen

[0033] Das feste erfindungsgemäße funktionelle Material in Blockform kann ein antimikrobielles Mittel enthalten. Antimikrobielle Mittel können Bleichmittel (oben offenbart) oder eine Vielzahl anderer Materialien umfassen. Geeignete antimikrobielle Mittel schließen Wasserstoffperoxid, Peroxycarbonsäuren, Glutaraldehyd, quaternäre Ammoniumverbindungen und eine Vielzahl anderer Materialien ein. Eine bevorzugte antimikrobielle Zusammensetzung umfasst eine Peroxycarbonsäure als antimikrobielles Mittel. Solche Materialien werden typischerweise hergestellt, indem eine Monocarbonsäure unter Verwendung von Wasserstoffperoxid oxidiert wird. Im Allgemeinen liegen die nützlichen Konzentrationen der Peroxycarbonsäure als antimikrobielles Mittel typischerweise in einem Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%.

Nichtionische Tenside und Klarspüler

[0034] Nichtionische Tenside, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind allgemein Polyether (auch bekannt als Polyalkylenoxid, Polyoxyalkylen- oder Polyalkylenglycol)-Verbindungen. Genauer sind die Polyetherverbindungen im Allgemeinen Polyoxypropylen- oder Polyoxyethylenglycolverbindungen. Typischerweise sind die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeigneten Tenside synthetische organische Polyoxypropylen-(PO)-Polyoxyethylen-(EO)-Blockcopolymere. Diese Tenside umfassen ein Diblockpolymer mit einem EO-Block und einem PO-Block, einem mittleren Block aus Polyoxypropyleneinheiten (PO) und mit Blöcken aus Polyoxyethylen, die auf die Polyoxypropyleneinheit gepropft sind, oder mit einem mittleren Block aus EO mit gebundenen PO-Blöcken. Weiterhin kann dieses Tensid weitere Blöcke entweder aus Polyoxyethylen oder Polyoxypropylen im Molekül aufweisen. Das durchschnittliche Molekular-

gewicht geeigneter Tenside liegt in einem Bereich von 1000 bis 40 000 und der Gew.-%-Anteil an Ethylenoxid liegt in einem Bereich von 10 bis 80 Gew.-%. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch ein entschäumendes Tensid oder Klarspülmittel, das für Spülzusammensetzungen geeignet ist, umfassen. Ein Entschäumer ist eine chemische Verbindung mit einem hydrophoben/hydrophilen Ausgleich, die geeignet ist, um die Stabilität von Proteinschaum zu vermindern. Die Hydrophobizität kann durch einen oleophilen Teil des Moleküls bereitgestellt werden. Z. B. kann eine aromatische Alkyl- oder Alkylgruppe, eine Oxypropyleneinheit oder Oxypropylenkette oder andere Oxyalkylen-funktionelle Gruppe außer Oxyethylen diesen hydrophoben Charakter beitragen. Die Hydrophilie kann von Öxyethleneinheiten, Ketten, Blöcken und/oder Estergruppen beigetragen werden. Z. B. tragen Organophosphatester, salzartige Gruppen oder salzbildende Gruppen zur Hydrophilie innerhalb eines Entschäumungsmittels bei. Typischerweise sind Entschäumer nichtionische organische oberflächenaktive Polymere mit hydrophoben Gruppen, Blöcken oder Ketten und hydrophilen Estergruppen, Blöcken, Einheiten oder Ketten. Es sind jedoch auch anionische, kationische und amphotere Entschäumer bekannt. Phosphatester sind auch zur Verwendung als Entschäumungsmittel geeignet. Beispiele sind Ester der Formel $\text{RO}-(\text{PO}_3\text{M})_n-\text{R}$, worin n eine Zahl im Bereich von 1 bis 60, typischerweise kleiner als 10 für cyclische Phosphate, ist, M ein Alkalimetall ist und R eine organische Gruppe oder M ist, wobei mindestens ein Rest R eine organische Gruppe, z. B. eine Oxyalkylenkette ist. Geeignete entschäumende Tenside schließen nichtionische Tenside mit Ethylenoxid/Propylenoxid-Blöcken, Fluorkohlenwasserstoffe und alkylierte Phosphatester ein. Wenn ein Entschäumungsmittel vorhanden ist, kann es in einer Konzentration im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vorliegen. Klarspüler werden ausgewählt aufgrund ihrer Benetzungswirkung und ihrer Oberflächenenergie.

[0035] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind auch Tenside nützlich, die Alkoholalkoxylate mit EO-, PO- und BO-Blöcken umfassen. Geradkettige primäre aliphatische Alkoholalkoxylate können besonders geeignet als Benetzungsmittel sein. Solche Alkoxylate sind auch aus mehreren Quellen verfügbar, einschließlich BASF Wyandotte, wo sie als "Plurafac"-Tenside bekannt sind. Eine spezielle Gruppe von Alkoholalkoxylaten, die sich als nützlich erwiesen hat, sind solche mit der allgemeinen Formel $\text{R}-(\text{EO})_m-(\text{PO})_n$, worin m eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist und n eine ganze Zahl von 2 bis 20 ist. R kann irgendein geeigneter Rest sein, z. B. eine geradkettige Alkylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0036] Weitere nützliche nichtionische Tenside der Erfindung umfassen verkappte aliphatische Alkoholalkoxylate. Diese endständigen Gruppen oder Kappen schließen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Benzyl- und Chlorreste ein, ohne darauf beschränkt zu sein. Bevorzugt haben solche Tenside ein Molekulargewicht von 400 bis 10 000. Das Verkappen verbessert die Kompatibilität zwischen nichtionischen Tensiden und den Oxidationsmitteln Wasserstoffperoxid und Percarbonsäure, wenn sie in einer einzigen Zusammensetzung formuliert werden.

[0037] Ein weiteres nützlich nichtionisches Tensid der Erfindung umfasst ein Fettsäurealkoxylat, wobei das Tensid einen Fettsäureanteil mit einer Estergruppe mit einem Block aus EO, einem Block aus PO oder einem gemischten Block oder einer heterischen Gruppe umfasst. Die Molekulargewichte solcher Tenside liegen in einem Bereich von 400 bis 10 000, ein bevorzugtes Tensid weist einen EO-Gehalt von 30 bis 50 Gew.-% auf, wobei der Fettsäureanteil 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthält.

[0038] In ähnlicher Weise haben sich auch Alkylphenolalkoxylate als geeignet bei der Herstellung von Spülmitteln der Erfindung erwiesen. Solche Tenside können aus einer Alkylphenoleinheit mit einer Alkylgruppe mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, können einen Ethylenoxidblock, einen Propylenoxidblock oder einen gemischten Ethylenoxid-, Propylenoxidblock oder einen heterischen Polymeranteil enthalten. Bevorzugt haben solche Tenside ein Molekulargewicht von 400 bis 10 000 und haben 5 bis 20 Einheiten Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen davon.

[0039] Die funktionelle Zusammensetzung kann die folgende allgemeine Zusammensetzungsrezeptur aufweisen:

Zusammensetzungstabelle

Inhaltsstoffe Allgemeine Rezeptur zur Reinigung von Geschirr, Wäsche und harten Oberflächen	Geeignet (Gew.-%)	Bevorzugt (Gew.-%)
Alkalihydroxid	0–60	15–60
C ₄ +-Inhibitorverbindung	0,1–20	1–10

Silicat-Alkaliquelle	0–60	1–45
Andere Alkaliquelle (Carbonat)	0–60	1–45
Waschtensid (Wäsche/harte Oberfläche; nichtionisch und/oder anionisch)	1–40	3–20
Klarspüler, nichtionisch	0–60	0,1–30
Komplexbildner	10–45	15–40
Entschäumerzusammensetzung	0,01–5	0,1–2
Antimikrobielles Mittel	0–40	3–30
Eingekapselte Chlorquelle	0–15	0,1–10
Enzym	0–15	0,1–10
Organisch funktionelles Material (optischer Aufheller)	0–10	0,1–5
Verfestigungsmittel	0–45	0,1–20

[0040] Verfahren, die verwendet werden, um das feste blockartige Material der Erfindung herzustellen, beinhalten typischerweise, dass man ein flüssiges oder gießfähiges Material, das die Inhaltsstoffe der Erfindung enthält, herstellt, das dann zum Abkühlen und zur Verfestigung in einen Behälter gebracht wird. Der flüssige Anteil des gießfähigen Materials enthält typischerweise Komponenten einer verfestigbaren Matrix. Die verfestigte Form des festen Blockdetergenz umfasst eine feste Matrix, bei der teilchenförmige Geschirrspülinhaltsstoffe in der gesamten festen Matrix verteilt sind. Diese Verfahrenstechnologie, die verwendet werden kann, um die erfindungsgemäßen Detergenzien herzustellen, wird bei Fernholz et al. in US 32,763 E und 32,818 E offenbart. Weiterhin wird eine Verarbeitung von pelletisierten alkalischen Detergenzmaterialien bei Gladfelter et al. in US 5,078,301 A; US 5,198,198 A und US 5,234,615 A gezeigt. Eine Verarbeitung von extrudierten alkalischen Detergenzmaterialien wird bei Gladfelter et al. in US 5,316,688 A offenbart. Ein weiteres Verfahren vom Hydratisierungstyp zur Herstellung von gegossenen, kaustischen oder auf Carbonat basierenden Detergenzien wird bei Heile et al. in US 4,595,520 A und US 4,680,134 A offenbart.

[0041] Diese gegossenen festen Detergenzmaterialien werden üblicherweise unter Verwendung von Wassersprühspondern, die das feste blockartige Material aus der Plastikflasche oder Kapsel zur Verwendung in einer Spülmaschine lösen, abgegeben. Die vorhergehende Diskussion liefert die Basis zum Verständnis der Erfindung.

[0042] Die folgenden Mischverfahren und Beispiele und Daten sorgen für das Verständnis der Herstellung und der endgültigen Verwendung der Erfindung.

Mischverfahren 1

[0043]

Verarbeitung bei niedriger Temperatur

Gegenstand	Prozent	Gewicht (lbs)	Gewicht (kg)
50% wässrige NaOH	23,3	16,3	7,4
Wasser	5,8	4,1	1,9
Phosphatester	0,3	0,2	0,09
Entschäumer			
Nichtionisches Tensid	1,7	1,2	0,5
Polyacrylsäure (50% wässrig aktiv)	2,0	1,4	0,6
Saccharose (Kristallzucker)	6,0	4,2	1,9
NaOH-Perlen	20,2	14,2	6,4

Na ₂ CO ₃	5,7	3,9	1,7
Natriumtripolyphosphat (STPP)	30,0	21,0	9,5
Verkapselte Chlorquelle	5,0	3,5	1,6

Verfahren

1. Flüssige wässrige Lauge, Tensid, Phosphonatester als Entschäumer und Wasser werden zugegeben. Es wird auf 120°F (49°C) erhitzt.
2. Polyacrylat wird zugegeben. Saccharose wird zugegeben.
3. NaOH wird zugegeben. Natriumcarbonat wird zugegeben. Die Temperatur wird auf 135 bis 140°F (57 bis 60°C) gebracht.
4. Natriumtripolyphosphat und verkapselte Chlorquelle werden zugegeben. Es wird abgepackt, wenn die Viskosität 4000 cps (4 Pa·s) übersteigt.

Mischverfahren 2

[0044]

Verarbeitung bei hoher Temperatur

Gegenstand	Prozent	Gewicht (lbs)	Gewicht (kg)
Flüssige Lauge (50% wässrig)	9,7	6,8	3,1
Natriumchlorit (NaClO ₂)	0,2	0,2	0,09
Wasser	6,3	4,4	2,0
Phosphatester	0,2	0,1	0,05
Entschäumer			
Nichtionisches Tensid	1,2	0,8	0,4
Polyacrylsäure (50% wässrig aktiv)	2,0	1,4	0,6
Saccharose	6,0	4,2	1,9
Farbstoff	Spuren v. Farbe	(z. B.) ⁻¹ g	0,001
NaOH	37,8	26,4	12,0
Na ₂ CO ₃	8,1	5,7	2,6
STPP	28,5	20,0	9,1

Verfahren

1. Es wird flüssige Lauge zugegeben. Es wird Natriumchlorit zugegeben. Es wird Wasser zugegeben. Es wird Tensid und Entschäumer zugegeben.
2. Es wird auf 160 bis 180°F (71 bis 82°C) erhitzt.
3. Es wird Polyacrylsäure zugegeben. Es wird 15 Minuten lang gemischt. Es wird Saccharose zugegeben. Es wird gemischt, bis alles gelöst ist. Der Farbstoff wird in 20 ml Wasser gelöst und zugegeben.
4. Die Lauge-Perlen werden zugegeben.
5. Natriumcarbonat wird zugegeben.
6. Die Temperatur wird auf 155 bis 165°F (68 bis 74°C) gebracht.
7. STPP wird zugegeben.
8. Es wird vermischt und abgepackt.

Mischverfahren 3

[0045]

Verarbeitung bei hoher Temperatur mit vorbeschichtetem Komplexbildner

Gegenstand	Prozent	Gewicht (lbs)	Gewicht (kg)
STPP	28,5	20,0	9,1
Phosphatester	0,2	0,1	0,05
Entschäumer			
Nichtionisches Tensid	1,2	0,8	0,4

Verfahren

1. Tripoly wird in einen Bandmischer gegeben.
2. Tensid wird zugegeben und 5 Minuten lang gemischt.

[0046]

Rezeptur

Gegenstand	Prozent	Gewicht (lbs)	Gewicht (kg)
Flüssige Lauge (50% wässrig)	9,7	6,8	3,1
Natriumchlorit (NaClO_2)	0,2	0,2	0,09
Wasser	6,3	4,4	2,0
Polyacrylsäure (50% wässrig aktiv)	2,0	1,4	0,6
Saccharose	6,0	4,2	1,9
Farbstoff	Spuren v. Farbe	(z. B.) ~ 1 g	0,001
Lauge-Perlen	37,8	26,4	12,0
Na_2CO_3	8,2	5,7	2,6
Vorbeschichtetes STPP	29,8	20,9	2,5

Verfahren

1. Es wird flüssige Lauge zugegeben.
2. Es wird Natriumchlorit zugegeben.
3. Es wird Wasser zugegeben.
5. Es wird auf 160 bis 180°F (71 bis 82°C) erwärmt.
6. Polyacrylsäure wird zugegeben. Es wird 15 Minuten lang gemischt. Saccharose wird zugegeben. Es wird gemischt, bis alles gelöst ist. Der Farbstoff wird in 20 ml Wasser gelöst und zugegeben.
7. Laugeperlen werden zugegeben.
8. Soda-Asche (Na_2CO_3) wird zugegeben.
9. Die Temperatur wird auf 155 bis 165°F (68 bis 74°C) gebracht.
10. STPP wird zugegeben.
11. Es wird gemischt und abgepackt.

[0047] Unter Verwendung der Mischverfahren 1 und 3 wurde ein großer Beitrag an experimenteller Arbeit durchgeführt, um die verbesserte Stabilität der Umwandlungsreduktion oder der STPP-Hydrolysekontrolle unter Verwendung der vicinalen Hydroxylverbindungen der Erfindung zu zeigen. Eine große Anzahl von Verbindungen wurden getestet bezüglich der Umwandlungskontrolle bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenem Wassergehalt und verschiedener STPP-Teilchengröße, sowohl mit beschichtetem als auch unbeschichtetem Natriumtripolyphosphat. Es wurde gefunden, dass unter all diesen variierenden Bedingungen der Umwandlungsinhibitor eine gewisse Kontrolle gegenüber einer Polyphosphathydrolyse lieferte. Die folgende zusammenfassende Tabelle zeigt die Ergebnisse des Versuchsprogramms. In der Tabelle ist die Umwandlung von Natriumtripolyphosphat in Prozent gezeigt. Diese Zahl bedeutet den Prozentanteil an zugegebenem Tripolyphosphat, der hydrolysiert wird. Zur Erzeugung dieser Daten wurden Versuche durchgeführt ähnlich denen, die in den Mischverfahren 1 bis 4 gezeigt sind, unter Verwendung von Anteilen des Umwandlungsinhibitors in einem Bereich von 2 bis 8 Gew.-%. Es wurde gefunden, dass dann, wenn die Konzentration des

Umwandlungsinhibitors anstieg, im Allgemeinen die Umwandlungskontrolle proportional anstieg. Die zusammenfassende Tabelle zeigt jedoch die Erfahrung bei der Kontrolle der Umwandlung mit erfindungsgemäßen Verbindungen.

[0048] Die folgende Tabelle zeigt die Fähigkeit, die STPP-Umwandlung zu kontrollieren. Es wurde eine geringe Umwandlung von vorbeschichtetem (6,25 Gew.-% Beschichtung, siehe Mischverfahren 3) STPP während der Herstellung erreicht, sogar bei schwierig zu kontrollierenden Bedingungen, einschließlich einem hohen Wasseranteil (18,5 bis 20 Gew.-% Wasser) unter Verwendung kleiner Teilchen von STPP und bei verlängerten Mischzeiten. Die dargestellten Ergebnisse basieren auf 6,0 Gew.-% Zugabe an Umwandlungsinhibitor, außer wenn etwas anderes angegeben ist.

Ergebnisse Tabelle 1

[0049]

Zusammenfassung der Ergebnisse mit Inhibitoren der Erfindung und Vergleichsmaterialien

Versuchsverbindung Menge des Umwandlungsinhibitors variiert	% Umwandlung (bez. auf d. Gesamtgew. an festem Detergenz)	% Umwandlung (bez. auf STPP)
Glucopon LF-1* (gemischte Decyl-/Octyletherglucoseoligomere; Laurylalkoholethoxylatpropoxylattensid und Wasser)	1,5	5,1
Sorbit	1,7	5,6
Lactose	2,0	6,7
Saccharose	2,0	6,8
Glucose	2,5	8,3
Vergleichsmaterialien		
Oxidierter Stärke	3,7	12,5
Pentaerythritol	4,3	14,4
PVA (Polyvinylalkohol)	4,7	15,7
Carboxymethylcellulose	6,5	21,5
Saccharoseester	6,5	21,6

* Nicht gleiche Bedingungen, aber ähnlich

[0050] Die Zusammenfassungstabelle zeigt, dass die besten Inhibitorverbindungen Kohlenhydratverbindungen sind, die Monosaccharid- oder Disaccharidverbindungen sind. Bevorzugt lässt die Verbindung eine Umwandlungskontrolle von weniger als 10 Gew.-% (bezogen auf STPP in Gew.-%) zu.

[0051] Es wurde auch gefunden, dass die stabilisierenden Verbindungen der Erfindung den Verlust an Chloraktivität aus verkapselten Chlorverbindungen reduzieren. Die festen Detergenzien der Erfindung haben eine verbesserte Stabilität während der Herstellung, wenn sie mit den stabilisierenden Verbindungen hergestellt werden. Ohne die Stabilisatorverbindungen der Erfindung könnte das feste Detergenz 50 bis 85% der zugegebenen Chloraktivität aus den Kapseln nach der Verpackung verlieren (bezogen

[0052] auf 2 bis 4 Stunden Mischzeit). Mit dem Stabilisator kann der Verlust an Chloraktivität unter den gleichen Bedingungen auf 6 bis 12% beschränkt werden.

[0053] Es wurde auch gefunden, dass die stabilisierenden Verbindungen der Erfindung die Fähigkeit haben, eine Farbveränderung aufgrund der Farbinstabilität von organischen Materialien in den festen Detergenzien der Erfindung während der Herstellung und Lagerung von alkalischen Spül- und Waschmitteln, die Tensidmischungen enthalten, zu verhindern. In Beispiel 1 unten verhindert die Zugabe einer wirksamen Menge an Saccharose (typischerweise 3 bis 6 Gew.-%) ein Braunwerden des gegossenen festen Detergenz. Die ursprüngliche weiße bis grauweiße Farbe verändert sich nicht.

[0054]

Beispiel I

Inhaltsstoff	Prozent
RU-Silicat (53% Wasser, 33% SiO ₂ und 14% Na ₂ O)	42,2
Tensidmischung:	0,8
a) C ₁₈ -Alkyl(EO) ₁₀ (PO) _{1,5} 63%;	
b) PO-modifiziertes Alkoholethoxylat Plurafac° LF-500 17% und	
c) Mono- und Dialkylphosphatester 10%	
NaOH 50%	9,9
Kristallzucker (Saccharose)	3,0
NaOH-Perlen	11,6
Natriummetasilicat, wasserfrei	8,0
Beschichtetes STPP (14% Tensidmischung auf STPP)	20,5
Entschäumer (nichtionisch)	0,2
Verkapselte Chlorquelle	3,8
Insgesamt	100,0

[0055] Wenn das gegossene Produkt mit einem organischen Tensid und einem Aufhellungsmittel (Beispiel II) hergestellt wird, ist es ein leuchtend gelbes festes Produkt. Ohne Stabilisator wird das Produkt gelb/braun. Die Untersuchung der Stabilität wurde an dem festen Material mehr als 4 Monate lang ohne Veränderung oder Verfärbung der ursprünglichen Farbe durchgeführt.

Beispiel II

Inhaltsstoff	Prozent
(C ₁₆ -C ₁₈)-Alkohol 7 Mol Ethoxylat	13,5
(C ₁₆ -C ₁₈)-Alkohol 11 Mol Ethoxylat	13,5
Saccharose	2,0
Poly(acrylsäure-Co-Itaconsäure)-Komplexbildner	2,2
Natriumhydroxid 50% aktiv wässrig	17,6
Natriumhydroxid, Perlen	25,4
Natriumsalz der Polyacrylsäure	20,0
Carboxymethylcellulose	1,0
Tinopal CBS-X	0,1
Wasserfreies Natriumcarbonat (Na ₂ CO ₃ , dicht)	4,50
Wäscheduftstoff	0,2
Insgesamt	100,0

[0056] Es wurde auch gefunden, dass die erfindungsgemäßen stabilisierenden Verbindungen die Abgabeeigenschaften der festen Detergenzzusammensetzung stabilisieren. Es wurden gegossene feste Detergenzien auf Basis von Natriumhydroxid hergestellt (ähnlich zu denen, die mit den Mischverfahren 1 bis 4 hergestellt wurden), die 6 Gew.-% Saccharose bezogen auf den Feststoff enthielten, die auch 12 bis 16 Gew.-% Wasser enthielten. Es wurde gefunden, dass die Zugabe von Saccharose die physikalische Integrität des festen Blocks während der Sprühabgabe stabilisiert. Die Oberfläche des festen Blocks erodiert linear über die Oberfläche des Blocks und verhindert ein Krümeln oder Wegbrechen von gegossenem festen Material. Die entstehende physikalische Integrität des festen Blocks liefert eine gleichmäßige Abgabe, bis der Block vollständig durch

den Sprühspender verbraucht ist. Keine Teile des Feststoffs krümeln von der festen Masse und blockieren den Spender.

[0057] Es wurde auch gefunden, dass die vicinalen Verbindungen der Erfindung Enzyme in einem alkalischen festen Reinigungsmaterial mit Enzym stabilisieren. Es wurde auch festgestellt, dass natürliche Materialien, die Kohlenhydrat-, Disaccharid-, Trisaccharid- oder Polysaccharidmaterialien enthalten, in gleicher Weise geeignet sind, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu stabilisieren, wie relativ reine Reagenzchemikalien. Es wurde gefunden, dass Milchtrockenmasse, die einen erheblichen Anteil an Lactose zusammen mit Proteinen, wie Casein, enthält, die Saccharosestabilisierung erhöhen kann oder eine stabilisierende Wirkung liefern kann. Es wurde auch gefunden, dass Boratverbindungen auch in Kombination mit den vicinalen Hydroxylverbindungen der Erfindung geeignet sind, um organische und insbesondere Enzymmaterialien zu stabilisieren. Unter Verwendung allgemeiner Methoden zur Formung von festen Blockmaterialien wurden die in Tabelle 2 angegebenen Materialien hergestellt unter Verwendung verschiedener Anteile von Trockenmilch oder Saccharose oder Kombinationen davon als Quelle für Lactose oder Saccharose als vicinale Hydroxylstabilisatorverbindung. Die Verwendung von Saccharose und Milch stabilisiert die alkalische Protease in einem festen Blockdetergenz in einem gewissen Ausmaß. Saccharose plus Borat oder Saccharose plus Borat plus Milchtrockenmasse lieferten überraschende Grade an Stabilität verglichen mit dem festen enzymhaltigen Material ohne Saccharose, Borat oder Milchtrockenmasse.

Testtabelle 2

Zusammensetzungen	Stabilisatoren						
	Saccharose + Milchtrockenmasse			Saccharose + Borat		Saccharose + Borat + Milchtrockenmasse	
	S	U	V	Y	Z	W	X
Purafect 4000 L (im Handel erhältliche alkalische Protease)	5	4,765	4,55	5	5	5	5
Trockenmilch	5	4,76	4,55			5	5
Wasser (deionisiert)	15	14,76	14,09	15	15	15	15
Natriumbicarbonat				5			
Natriumtetraborat-pentahydrat					5	5	5
Na ₂ CO ₃	74	70,95	67,73	70	65	65	60
Saccharose		4,76	9,09	5	10	5	10
Restliche Enzymaktivität nach							
A. über Nacht, 120°F (49°C)	0	14	56				
B. 18 Stunden bei 122°F (50°C)	keine Daten	7	22	69	79	80	89

Milchtrockenmasse umfasst typischerweise eine Mischung aus Lactose und Caseinprotein

[0058] Es wurde auch gefunden, dass die Zusammensetzungen verbesserte Schmutzentfernungseigenschaften aufweisen. Die verwendeten Rezepturen und Testbedingungen sind unten angegeben. Die zum Vergleich verwendete Rezeptur ist ein übliches alkalisches festes Carbonatfeststoffdetergenz verglichen mit der gleichen Rezeptur mit 6% Saccharose. Die Testkonzentration ist 800 ppm Gesamtdetergenz in der Waschlauge.

[0059] Lippenstift wird nur auf Wiederablagerungsgläsern abgelesen. Die Lippenstiftergebnisse basieren auf einem Durchschnitt von 3 getrennten Glasbeurteilungen, die in dem Test verwendet wurden. Das Bewertungssystem, das in diesem Test verwendet wurde, ist wie folgt:

Kein Lippenstift	1
20% verbleiben	2
40% verbleiben	3
80% verbleiben	4
100% verbleiben	5

[0060] Die Lippenstiftentfernung wird angegeben bezogen auf die Entfernung nach 1 Zyklus und die Entfernung nach 2 bis 10 Zyklen. Es wurden mindestens 3 zusätzliche aber getrennte Tests nach dieser Entdeckung durchgeführt und die Ergebnisse verdoppelten sich (innerhalb des Versuchsfehlers).

Testbedingungen:	Inhaltsstoffe	Kontrolle Feststoff	Test Feststoff m. 6% Saccharose
Leitungswasser (~4-5 g) 2000 ppm 3 Nahrungsmittelverschmutzungen Hobart C-44; 10 Zyklen Redep. = 3 Wiederablagerungsgläser Beschichtet = 5 Gläser in Vollmilch getaucht und 8 Min. in einer Feuchtigkeitskammer (100°F/65% RH) (38°C/65% RH) getrocknet	1. Lauge (g)	8,4	8,4
	2. Wasser	5,6	5,6
	3. Tensidvormischung	0,9	0,9
	4. Nichtionisches Tensid		
	5. Polyacrylsäure (50% wässrig aktiv)	3,7	3,7
	6. Farbstoff		
	7. Laugeperlen	2,0	2,0
	8. Saccharose	Spuren	Spuren
	9. Natriumcarbonat, wasserfrei	33,1	31,1 6,0
	10. Vorbeschichtetes Natriumtripolyphosphat	2,5	
	11. Verkapselte Chlorquelle		
		35,0	35,0
		8,8	7,4

Testergebnisse Tabelle 3

Feststoff mit 6% Saccharose

Verwend. Konz.	Glas	Flecken [*]	Film [*]	Stärke [*]	Lippenstift	Lippenstift	Protein	Kommentare
					Zyklus 2-10	Zyklus 1		
	Beschichtet	2	1,25	2	-	-	1,25	Kontakt/Wiederab-lagerungsstreifen
Bei 800 ppm	Erneut abgela-gert	1,75	1	1,75	1	1	-	Keine Spuren v. Lippen-stift
								41 % Feuchtigkeit
	Beschichtet	3,5	2	2,5	-	-	2,75	Kontakt/Wiederab-lagerungsstreifen
Bei 800 ppm	Erneut abgela-gert	2,75	1,5	2	1,75	1	-	Spuren v. Lippenst. nach d. 10. Zykl.
								Feuchtigkeit
	Beschichtet	1,75	1	1,75	-	-	1	Kontakt/Wiederab-lagerungsstreifen
Bei 1000 ppm	Erneut abgela-gert	1,5	1	1,5	1	1	-	Keine Spuren v. Lippen-stift
								41 % Feuchtigkeit

^{*} Gläser im Durchschnitt

Kontrollfeststoff

Verwend. Konz.	Glas	Flecken [*]	Film [*]	Stärke [*]	Lippenstift	Lippenstift	Protein	Kommentare
					Zyklus 2-10	Zyklus 1		
	Beschichtet	4,5	2,25	1,75	-	-	3,5	Beschichtet - Flecken; Wiederabgelagerte Strei- fen
Bei 800 ppm	Erneut abgela- gert	3	2	2	4	5	-	Lippenstift während aller 10 Zyklen

Ein Vergleich dieser Ergebnisse zeigt, dass der saccharosehaltige Feststoff eine überraschend verbesserte Schmutzentfernung zeigt. Insbesondere ist die Entfernung von Lippenstift wesentlich besser als erwartet, verglichen mit basischen festen Detergenzien, die ohne Kohlenhydrat als Stabilisator hergestellt wurden.

[0061] Testgläser wurden in einer gewerblichen Spülmaschine mit einer vorbestimmten Konzentration an Test- oder Kontrolldetergenz und 2000 ppm Lebensmittelverschmutzung gespült. Einige der Testgläser wur-

den vollständig in Vollmilch getaucht und vor jedem Zyklus getrocknet. Andere Gläser wurden unbehandelt gelassen und auf Schmutzwiederablagerung untersucht.

Vorrichtungen und Materialien:

1. Spülmaschine, angeschlossen an die geeignete Wasserversorgung
2. Raburn-Glasgestell
3. Libbey-wärmebeständige Gläser, 10 oz.
4. Beefsteakverschmutzung
5. Einbrennverschmutzung
6. Kartoffelstücke
7. Vollmilch
8. Ausgleich
9. Ausreichend Detergenz, um den Test zu vervollständigen
10. Titrator und Reagenzien zum Titrieren der Alkalinität
11. Wasserhärte-Testkit
12. Coomassie-Blue-Farbstoff:
50% Methanol in deionisiertem Wasser 454 ml
Eisessig 46 ml
Coomassie Brilliantblau R (50%) 2,50 g

Herstellung:

1. 8 Gläser werden gereinigt
2. Eine Lebensmittelverschmutzungsmischung wird hergestellt. Beefsteakverschmutzung und Einbrennverschmutzung werden hergestellt und gleiche Gewichtsanteile von jeder Verschmutzung werden vermischt, um eine 50/50-Mischung herzustellen. Eine Konzentration von 2000 ppm Lebensmittelverschmutzung wird im Waschtank während des Tests aufrechterhalten entweder mit 50/50 Beefsteak/Einbrennverschmutzung oder 2/3 einer 50/50-Mischung Beefsteak/Einbrennverschmutzung zusammen mit 1/3 Kartoffelstücken.
3. Die Spülmaschine wird mit dem geeigneten Wasser gefüllt. Das Wasser wird auf seine Härte getestet. Der Wert wird aufgezeichnet. Der Tankerhitzer wird eingeschaltet.
4. Die Waschzyklustemperaturen und Spülzyklustemperaturen sollten den Feldbedingungen entsprechen. Für unsere Zwecke ist dies 160 bis 170°F (71 bis 77°C) für den Waschtank und 175 bis 190°F (79 bis 88°C) für das Spülwasser.
5. Die Spülmaschine wird angeschaltet und das Detergenz wird sich verteilen gelassen oder die richtige Menge abgewogen und der Maschine in geeigneter Konzentration zugegeben. Die meisten der Tests wurden mit 1000 ppm Detergenz durchgeführt. Es wurde ein Titrator und 0,10 n HCl verwendet, um Waschwasserproben zu titrieren, um sicherzustellen, dass der geeignete Gehalt an Detergenz während des Tests aufrechterhalten wurde. Einstellungen wurden nach Bedarf an der Spülmaschine und den Spendern gemacht, um den richtigen Gehalt an Detergenz aufrechtzuerhalten.
6. Es wurde genug Lebensmittelverschmutzung in die Maschine gegeben, um die Konzentration der Lebensmittelverschmutzung auf 2000 ppm zu bringen. Um dies zu berechnen, wird die Kapazität des Waschtanks in Litern mit 2 multipliziert.
7. Fünf der Gläser werden vollständig in Vollmilch eingetaucht und 8 Minuten lang in einer Feuchtigkeitskammer mit 100°F/65% RH (38°C/65% RH) trocknen gelassen. (Diese Gläser werden in Vollmilch getaucht und vor jedem Zyklus des Tests getrocknet). Die Gläser werden in das Raburn-Glasgestell gestellt, wenn sie getrocknet sind.
8. Die drei anderen sauberen Gläser werden in das Gestell gestellt. Sie werden von den mit Milch behandelten Gläsern getrennt gehalten. An einem dieser Gläser wird mit Lippenstift bei jedem Zyklus ein Streifen gezogen mit Cover Girl Really Red Lippenstift.
9. Es wird bestimmt, wie viel Wasser nach jedem Waschzyklus ersetzt wird. Dies beeinflusst, wie viel Lebensmittelverschmutzung und Detergenz manuell nach jedem Waschzyklus in die Maschine gegeben wird, um den Gehalt an Lebensmittelverschmutzung konstant zu halten.
10. In dem Hobart C-44 werden 7 l Wasser nach jedem Waschzyklus ausgetauscht. Es werden 14 g Lebensmittelverschmutzung in die Spülmaschine nach jedem Zyklus gegeben, um 2000 ppm aufrechtzuerhalten.
11. Fünf Gläser werden auf die Waage gestellt und 14 g Lebensmittelschmutz abgewogen und eine geeignete Menge an Detergenz, wenn manuell zugegeben wird, für jedes Glas. Fünf Gläser gleichzeitig zu behandeln, dient dazu, besser zu verfolgen, wie viele Zyklen durchgeführt wurden. Eines der Gläser wird mit der oberen Seite nach unten in das Gestell gestellt während jedes Zyklus in der Spülmaschine.

Verfahren:

[0062]

1. Der Test wird gestartet. Das Gestell wird in der Spülmaschine für einen Waschzyklus belassen. Es wird wieder verschmutzt und die mit Milch behandelten Gläser werden getrocknet. Die Wiederablagerungsgläser werden im Gestell gelassen. Es muss daran gedacht werden, Lebensmittelverschmutzung und Detergenz in jedem Zyklus zuzugeben.
2. Stufe 1 wird wiederholt, bis 5 Zyklen durchgeführt sind. Das Waschwasser wird wieder auf Alkalinität getestet, um den richtigen Gehalt an Detergenz aufrechtzuerhalten. Der Detergenzgehalt wird, falls notwendig, eingestellt.
3. Stufe 1 und 2 werden wiederholt, bis 10 Zyklen durchgeführt worden sind.
4. Die Gläser werden über Nacht trocknen gelassen. Alle Gläser werden auf Flecken und Filmbildung unter Verwendung einer starken Lichtquelle beurteilt.

Flecken		Film	
1	Keine Flecken	1	Kein Film
2	Statistische Flecken	2	Spuren v. Film
3	1/4 Oberfläche	3	Leichter Film
4	1/2 Oberfläche	4	Mittlerer Film
5	100% Oberfläche	5	Starker Film

5. Ein oder zwei der mit Milch behandelten Gläser werden 20 Sekunden lang in Coomassie-Blau-Farbstoff eingetaucht und dann gut mit Leitungswasser abgespült. Die Menge an blauem Farbstoff, die auf dem Glas zurückbleibt, ist proportional der Menge an Protein auf dem Glas.

1	Nicht blau	Kein Protein
1,5	Spuren von blau	Spuren von Protein
2	Hellblau	Wenig Protein
3	Mittelblau	Mittlerer Anteil an Protein
4	Dunkelblau	Viel Protein
5	Sehr dunkelblau	Sehr viel Protein

Interpretation der Ergebnisse

[0063] Mit Milch behandelte Gläser liefern die besten Ergebnisse, wenn sehr wenig Flecken, Film oder Protein sich darauf angesammelt haben. Ein Standarddetergenz sollte getestet werden und die Gläser sollten so aufbewahrt werden, dass Testrezepturen mit dem Standard verglichen werden können.

Erklärung des Bewertungssystems für Flecken, Film und Protein

Bewertung	Flecken	Film	Protein
1	Keine Recken	Kein Film	Kein Protein
2	Statistische Menge an Flecken. Es gibt Flecken, aber sie bedecken weniger als 1/4 der Glasoberfläche	Spurenmenge an Film. Dies ist ein kaum wahrnehmbarer Anteil an Film, der unter Bedingungen intensiven Lichts kaum sichtbar ist, aber nicht bemerkbar ist, wenn das Glas in eine fluoreszierende Lichtquelle gehalten wird.	Geringe Menge an Protein. Nach Färben des Glases mit Coomassie-Blau-Reagenz ist das Glas mit einer geringen Menge blau bedeckt. Eine Spurenmenge an blau ist eine Bewertung von 1, 5. Der Proteinfilm ist nicht leicht erkennbar für das Auge, wenn er nicht gefärbt ist.

3	1/4 der Glasoberfläche ist mit Flecken bedeckt	Eine geringe Spur von Film ist vorhanden. Das Glas scheint leicht mit Film überzogen, wenn es in eine fluoreszierende Lichtquelle gehalten wird	Eine mittlere Menge an Proteinfilm ist vorhanden.
4	1/2 der Glasoberfläche ist mit Flecken bedeckt	Eine mäßige Menge eines Films ist vorhanden. Das Glas scheint trüb, wenn es in eine fluoreszierende Lichtquelle gehalten wird.	Eine große Menge an Protein ist vorhanden.
5	Die gesamte Oberfläche des Glases ist mit Flecken beschichtet.	Die Filmbildung ist sehr stark. Das Glas erscheint trübe, wenn es gegen eine fluoreszierende Lichtquelle gehalten wird.	Sehr viel Protein ist vorhanden. Ein mit Coomassie-Farbstoff gefärbtes Glas erscheint dunkelblau.

Detaillierte Diskussion der Zeichnungen

[0064] Die in den [Fig. 1](#) bis [Fig. 8](#) gezeigten Daten entsprechen einem hohen Anteil an experimentellen Verfahren, die durchgeführt wurden, um den Wert der die Umwandlung hemmenden Verbindungen der Erfindung zu zeigen. Diese experimentellen Daten wurden abgeleitet von Präparaten, die ähnlich denen in den Mischverfahren 1 bis 4 gezeigten sind unter den in den Figuren gezeigten Bedingungen. Die Prozentangaben von umgewandeltem Tripoly in den Figuren beziehen sich auf den Prozentanteil Umwandlung bezogen auf das Gesamtgewicht des festen Detergenz.

[0065] [Fig. 1](#) zeigt die Hemmung der Umwandlung von Natriumtripolyphosphat in einem festen Detergenz unter Verwendung von Saccharose als Umwandlungsinhibitor. In [Fig. 1](#) werden die gegossenen festen Detergenzien mit STPP mit 20 bis 3.0 U. S.-Mesh (Sieböffnung bzw. Maschengröße 0,55 bis 0,84 mm) ohne Sperrbeschichtung bei 125°F (52°C) in einem gießfähigen Material mit 18,5 Gew.-% Wasser hergestellt. Die Figur zeigt 4 Versuche mit verschiedenen Anteilen an Saccharose. Wenn die Saccharosekonzentration ansteigt, weist das gegossene Detergenz einen erhöhten Schutz gegen Umwandlung auf.

[0066] [Fig. 2](#) zeigt, dass auch die Chlorstabilität überraschenderweise mit ansteigenden Mengen von Saccharose bei einem festen Block, der so wie in [Fig. 1](#) gezeigt, hergestellt wurde, außer dass der feste Block bei 150°F (66°C) mit 11 Gew.-% Wasser hergestellt wurde, ansteigt. Wenn die Saccharosekonzentration ansteigt, steigt die Chlorstabilität erheblich an. [Fig. 2](#) zeigt Prozentanteile bezogen auf den Detergenzblock, der ursprünglich 3,8 Gew.-% verfügbares Chlor enthält.

[0067] [Fig. 3](#) zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die ähnlich den in [Fig. 1](#) gezeigten sind, außer dass die festen Blöcke bei 150°F (66°C) mit 12,6 Gew.-% Wasser hergestellt wurden. Das verwendete Natriumtripolyphosphat wurde mit und ohne eine Sperrbeschichtung entweder mit 0% Saccharose oder 6% Saccharose hergestellt. Der beste gegossene Block ist der mit 6% Saccharose und einer EO/PO-Blockcopolymer-Vorbeschichtung auf dem Tripolyphosphat.

[0068] [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen ähnlich den in [Fig. 3](#) gezeigten, außer dass die Teilchengröße des STPP etwa 60 bis 80 U. S.-Mesh (0,17 bis 0,25 mm Größe) ist. Während die kleinere Teilchengröße zu einer erhöhten Umwandlung führte, zeigte das beschichtete Tripolyphosphat in dem gegossenen Feststoff unter Verwendung von 6% Saccharose weniger als 2 Gew.-% Umwandlung.

[0069] [Fig. 5](#) zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die unter den gleichen Bedingungen wie in [Fig. 1](#) durchgeführt wurden, mit beschichtetem und unbeschichtetem STPP mit 6% Saccharose. Die größere Teilchengröße bei geringeren Temperaturen mit einer Vorbeschichtung und 6% Saccharose zeigte eine erhebliche Hemmung der Umwandlung.

[0070] [Fig. 6](#) zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen ähnlich den in [Fig. 4](#) gezeigten, außer dass die festen Blöcke bei 125°F (52°C) und mit 18,5 Gew.-% Wasser hergestellt wurden. Eine ähnliche Hemmung der Umwandlung wird gezeigt.

[0071] Die [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) zeigen die Kapazität der Umwandlungshemmung für eine Vielzahl von vorgeschlagenen Verbindungen zur Umwandlungshemmung bei verschiedenen Konzentrationen, wobei es sich bei Pentaerythritol, CMC-7LT und Saccharoseester um Vergleichsmaterialien handelt. Diese festen Blockdetergenzien wurden hergetellt unter Bedingungen ähnlich den in den Mischverfahren 1 bis 4 gezeigten. Diese Versuche zeigen, dass die bevorzugten Inhibitoren Mono- und Disaccharide sind.

[0072] [Fig. 9](#) zeigt, dass das stabilisierte feste Detergenz der Erfindung, das unter Verwendung von 6 Gew.-% Saccharose hergestellt wurde, eine überraschend verbesserte Reinigungsleistung aufweist. In Kontrolltestdurchläufen unter Verwendung eines festen alkalischen Detergenzes und eines identischen festen alkalischen Detergenzes, das unter Verwendung von Saccharose hergestellt wurde, waren die Fleck- und Filmreinigungsleistungen erheblich verbessert. Insbesondere waren die Eigenschaften bezüglich der Lippenstiftentfernung in einem einzigen Zyklus und in mehreren Zyklen bedeutend besser als bei einem festen Detergenz, das ohne Saccharose hergestellt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer festen blockartigen funktionellen Zusammensetzung, wobei das Verfahren die Komponenten der Zusammensetzung stabilisiert und die hydrolytische Instabilität von anorganischen kondensierten Phosphatkomplexbildnern hemmt oder vermindert, wobei das Verfahren umfasst, dass man

(i)

(a) 10 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Quelle für Alkalinität;

(b) mindestens 10 Gew.-% eines anorganischen kondensierten Phosphathärtekomplexbildners;

(c) eine wirksam stabilisierende und die Umwandlung hemmende Menge einer organischen Verbindung mit C4 oder mehr mit mindestens 2 vicinalen Hydroxylgruppen vereinigt, um eine gemischte Masse zu bilden, wobei die organische Verbindung ein Monosaccharid, Disaccharid oder Oligosaccharid umfasst, und

(ii) die gemischte Masse zu einem Feststoff formt,

wobei weniger als 15 Gew.-% des kondensierten Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische kondensierte Phosphathärtekomplexbildner Tripolyphosphat Teilchen mit einer Teilchengröße von 200 bis 900 µm mit einer Sperrschichtung umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Umwandlungsinhibitor 1 bis 15 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Umwandlungsinhibitor Glucose, Galactose, Fructose oder Mischungen davon umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Umwandlungsinhibitor Saccharose, Maltose, Lactose oder Mischungen davon umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 7 Gew.-% des anorganischen kondensierten Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Detergenz sich nach der Formung der gemischten Masse zu einem Feststoff im Wesentlichen nicht verfärbt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gemischte Masse in einem Kunststoffbehälter zu einem Feststoff geformt wird.

9. Feste blockartige alkalische Detergenzzusammensetzung enthaltend eine wirksame Menge eines anorganischen kondensierten Phosphathärtekomplexbildners, wobei die stabilisierte Zusammensetzung

(a) 10 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Quelle für Alkalinität;

(b) 10 bis 45 Gew.-% eines anorganischen kondensierten Phosphathärtekomplexbildners und

(c) 1 bis 15 Gew.-% einer wirksam stabilisierenden und die Umwandlung hemmenden Menge einer organischen Verbindung mit C4 oder mehr mit mindestens 2 vicinalen Hydroxylgruppen umfasst, wobei die organische Verbindung ein Monosaccharid, Disaccharid oder Oligosaccharid umfasst, der feste Block in einen Behälter verpackt ist und wobei weniger als 15 Gew.-% des kondensierten Phosphatkomplexbildners hydrolytisch umgewandelt sind.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Umwandlungsinhibitor Glucose, Galactose, Fructose oder Mischungen umfasst.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Umwandlungsinhibitor Saccharose, Maltose, Lactose oder Mischungen davon umfasst.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 10% des anorganischen kondensierten Phosphathärtekomplexbildners hydrolytisch umgewandelt sind.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Tripoly-Umwandlung

20-30 U.S. Mesh, keine Vorbeschichtung, 125°F,
18.5% Wasser

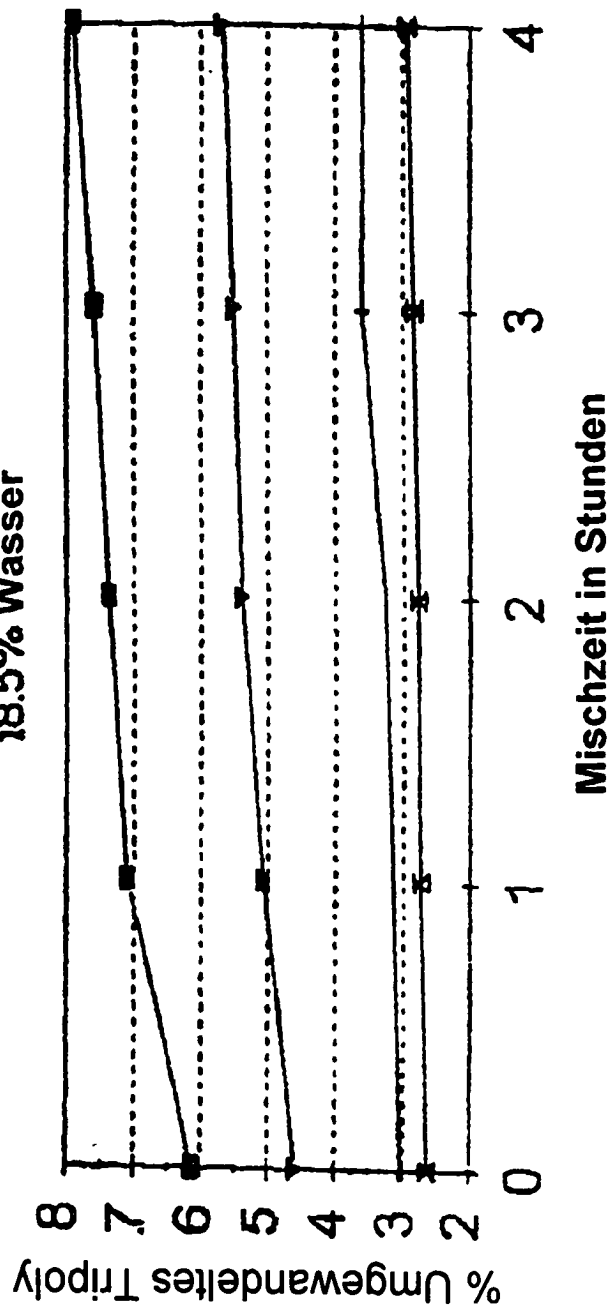


FIG. 1

Chlorstabilität

150°F, 11% Wasser

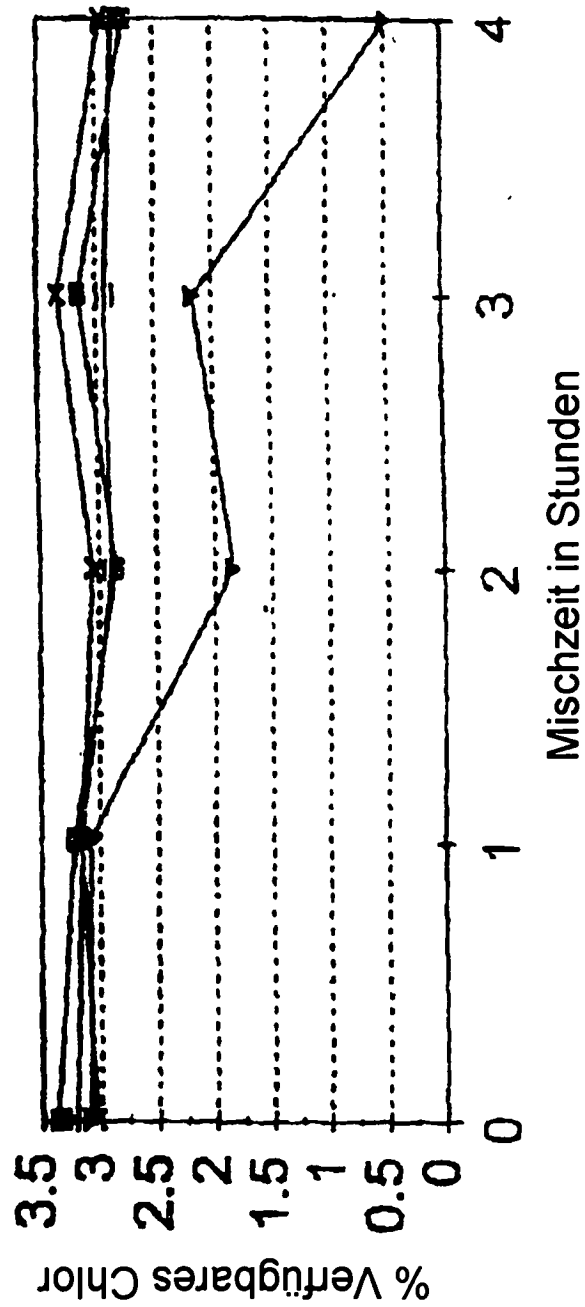


FIG. 2

Tripoly-Umwandlung /. Saccharose

20-30 U.S. Mesh, 150°F, 12.6% Wasser

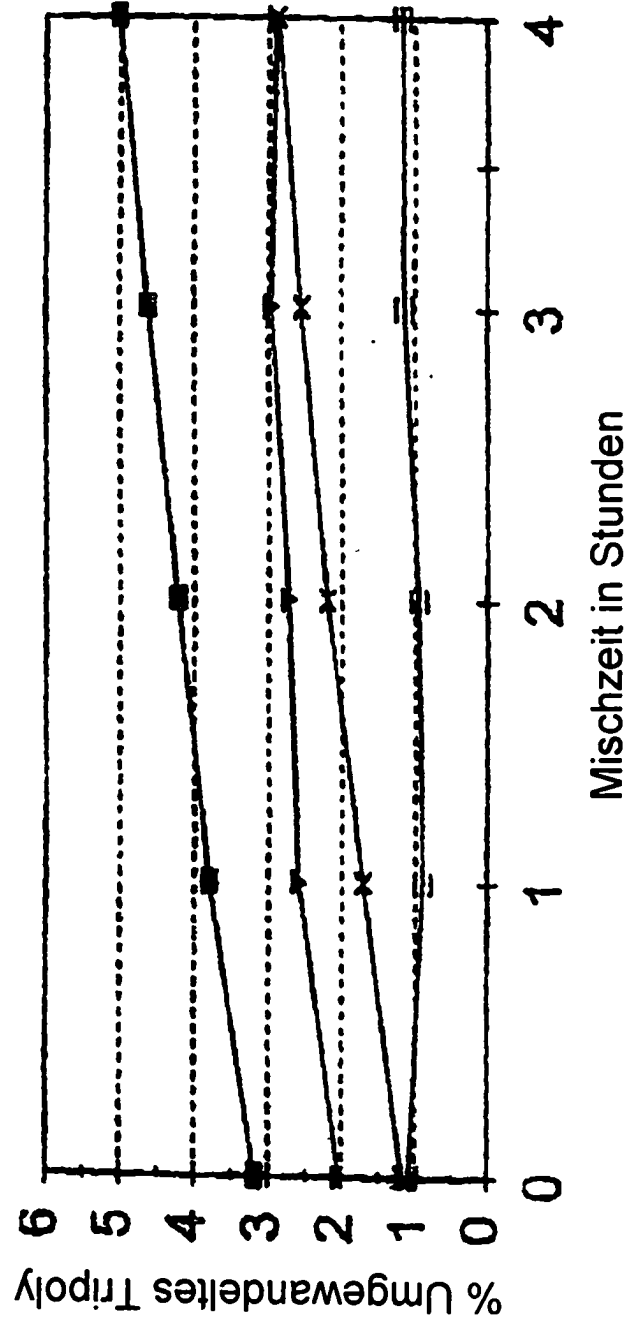


FIG. 3

Tripoly-Umwandlung ./ Saccharose etwa 60-80 U.S. Mesh, 150°F, 12.6% Wasser

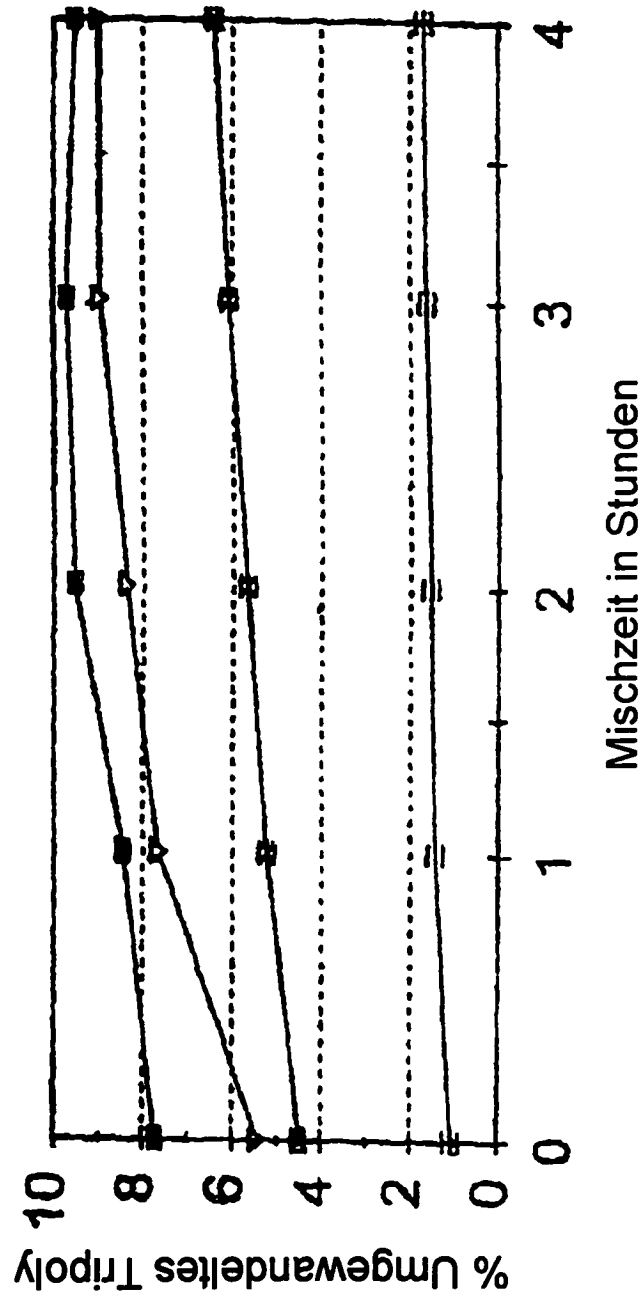


FIG. 4

Tripoly-Umwandlung ./ Saccharose

20-30 U.S. Mesh, 125°F, 18.5% Wasser

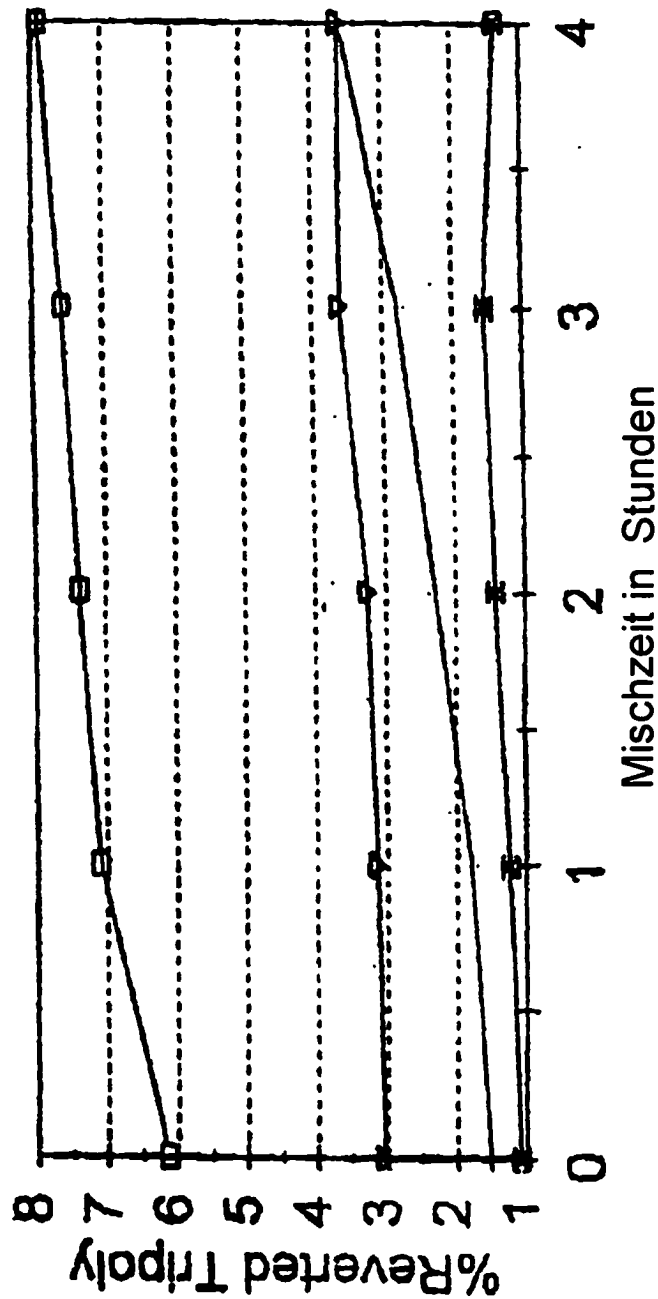
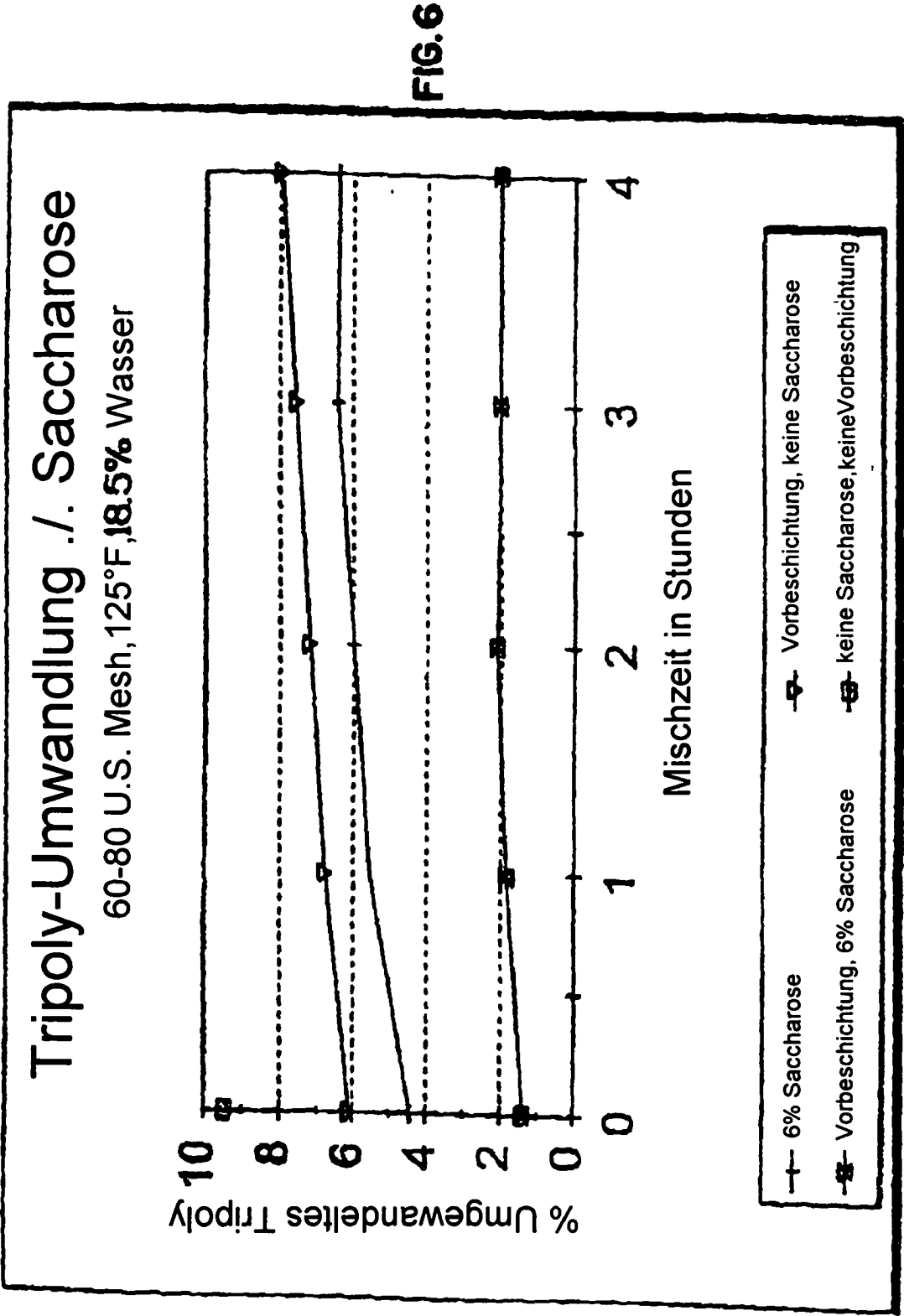
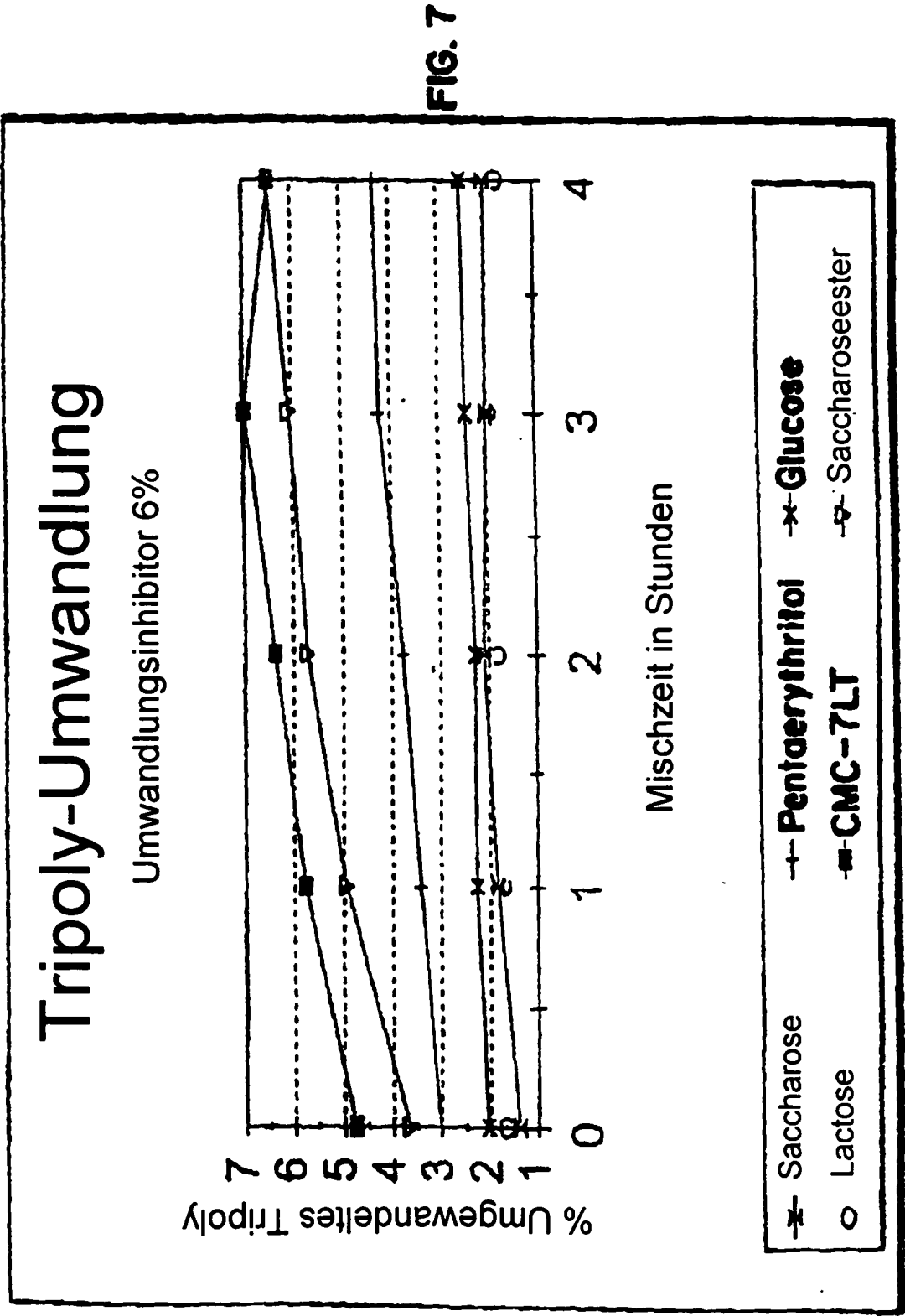


FIG. 5





Tripoly-Umwandlung

Umwandlungsinhibitor

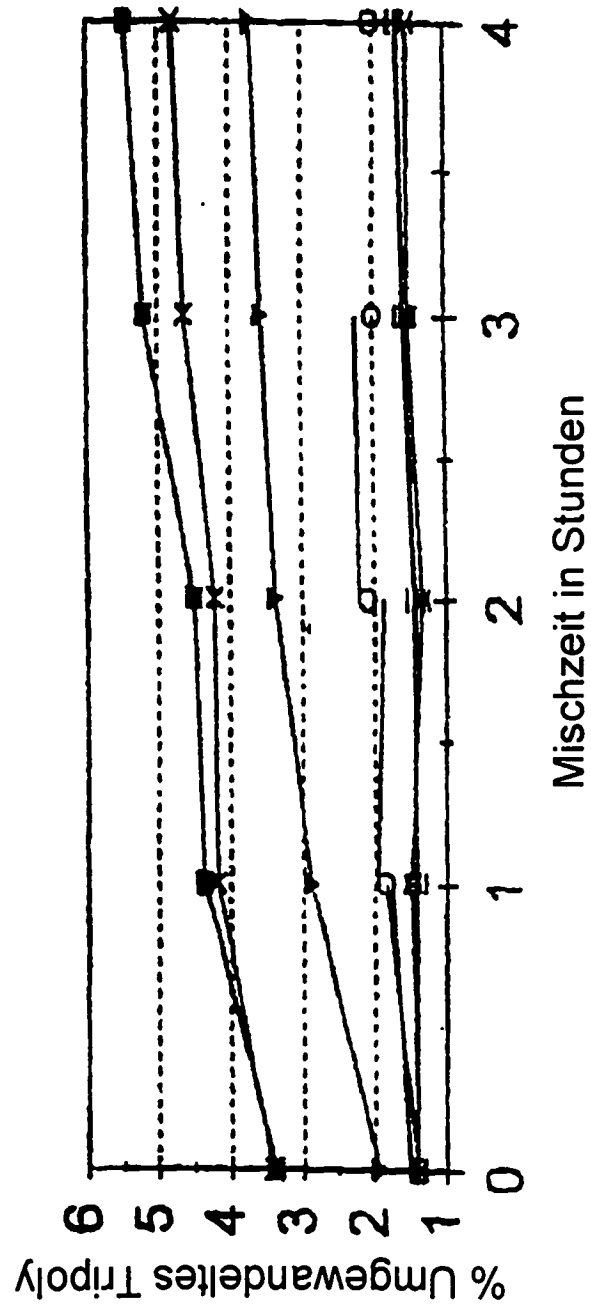


FIG.8

Wiederablagerung auf Gläsern
Test zur Reinigungsleistung bei Flecken und Filmen

