

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 85116027.5

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/00**

②② Anmeldetag: 16.12.85

③⑦ Priorität: 24.12.84 DE 3447291

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.07.86 Patentblatt 86/27

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: Hemm, Dieter
Hummelster-Strasse 22
D-4010 Hilden(DE)

⑦② Erfinder: Schindler, Norbert, Dr.
Am Merxhof 12
D-4018 Langenfeld(DE)

⑤④ **Phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen.**

⑤⑦ Lagerstabile und automatisch dosierbare, rieselfähige
Geschirrspülpulver mit einem Gehalt an

10 - 60 Gew.-% Alkalicarbonat,

20 - 60 Gew.-% Alkalimetasilikat,

0 - 7 Gew.-% Aktivchlorträger, z. B. Dichlorisocyanurat
oder Trichlorisocyanursäure,

0 - 15 Gew.-% Aktivsauerstoffträger, z. B. Alkaliperoxo-
disulfate,

2 - 10 Gew.-% festes Alkalihydroxid,

0 - 40 Gew.-% Alkalisulfat,

0 - 5 Gew.-% Komplexbildner, z. B. Na-Salze der Hyd-
roxyethandiphosphonsäure oder der 2-Phosphonobutan-
carbonsäure, ggf.

0,5- 1 Gew.-% Paraffinöl zum Staubbinden

enthalten als Alkaliionen sowohl Kaliumionen (20 bis 80
Gew.-% der Mischungs bestandteile) als auch Natriumionen
sowie gegebenenfalls auch Ammonium- oder organosubsti-
tuierte Ammoniumsalze.

EP 0 186 088 A2

4000 Düsseldorf, 21.12.1984
Henkelstraße 67

- 1 -

Dr. Wf/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7181 EP

"Phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen"

Gegenstand der Erfindung sind alkalische phosphatfreie Reinigungsmittel in Pulverform, insbesondere für Geschirr, wobei diese Mittel lagerstabil und automatisch dosierfähig für Geschirrspülmaschinen sind.

Zur Erhöhung des Bedienungskomforts von Geschirrspülmaschinen, insbesondere von solchen, die im gewerblichen Bereich eingesetzt werden, steht die automatische Dosierung an herausragender Stelle. Zum einen wird damit vermieden, daß die Anwender unnötig oft mit alkalischen Chemikalien-haltigen Pulvern in Berührung kommen, zum anderen wird für immer gleichmäßige Konzentration an Reinigungsmittel gesorgt, die eine einwandfreie Reinigung des verschmutzten Geschirrs garantiert. Die automatische Dosierung ist für den rationellen Arbeitsablauf z. B. in Großküchen unerlässlich und ist in der Regel Stand der Technik.

Die automatische Dosierung pulverförmiger Geschirrspülmittel erfolgt mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessern, die z. B. mit Überlauf- oder Ausspüldosiergeräten gekoppelt sind. Um eine vollständige und einwandfreie Dosierung des Reinigers aus dem Dosiersystem zu gewährleisten,

...

darf das Reinigungsmittel in den Dosiergeräten beim Zulauf von Wasser nicht verklumpen und/oder verhärten, sondern sollte eine möglichst beständige lockere Aufschlammung bilden.

- 5 Vor der Anwendung werden Reinigungsmittelvorräte regelmäßig gelagert und selbstverständlich ist es auch hier von Bedeutung, daß ihr Lagerverhalten auch bei erhöhten Temperaturen, die durchaus gelegentlich etwa bis 50 °C steigen können, einwandfrei ist, d. h., daß das Produkt
- 10 unter keinen Umständen zusammenbackt und verhärtet, sondern seine Rieselfähigkeit beibehält, die es bei seiner Herstellung mitbekommt. Diese Eigenschaften sind zwingende Voraussetzung für Beschickung und Bevorratung der genannten Dosierautomaten.
- 15 Lagerstabile und dosierfähige Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit den vorstehend angegebenen Eigenschaften konnten bisher durch den Einsatz geeigneter handelsüblicher Rohstoffe, insbesondere von speziell anhydrtisierten Natriumtripolyphosphaten,
- 20 hergestellt werden. Dieser Standard konnte zunächst bei phosphatfreien Reinigern nicht ohne weiteres aufrechterhalten werden. So führten eigene Versuche mit pulverförmigen Reinigungsmitteln aus wasserfreiem Natriumcarbonat, Natriummetasilikat $\cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat $\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, wasserfreiem
- 25 Metasilikat und wasserfreiem Natriumsulfat oder Natriumcarbonat $\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, wasserfreiem Natriummetasilikat und Na-Citrat $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ oder wasserfreiem Natriumcarbonat, Natriummetasilikat $\cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und wasserfreiem oder
- 30 hydratwasserhaltigem Dichlorisocyanurat oder Borax $\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ und wasserfreiem Natriummetasilikat entweder zu einer sehr schnellen Verhärtung der Mischungen im Dosiergerät, wodurch ein ordnungsgemäßes Ausspülen des

...

Mittels aus dem Gerät in die Geschirrspülmaschine nicht mehr möglich war und von einer automatischen Dosierbarkeit nicht die Rede sein konnte, oder sie waren nicht lagerstabil, denn bei erhöhten Temperaturen auf z. B.
5 40 °C in handelsüblichen Verpackungen, wie Säcken und Trommeln waren sie bereits nach wenigen Tagen verhärtet und nicht mehr schüttfähig. Fremde Mittel für diesen Anwendungszweck konnten nicht ermittelt werden.

Es wurde nun gefunden, daß spezielle Mischungen
10 praktisch wasserfreier Carbonate, Sulfate, Metasilikate und Hydroxide, deren Kationen teilweise aus Natrium- und teilweise aus Kalium- oder Ammoniumionen bestehen, in Verbindung mit Aktivchlorträgern und gegebenenfalls wasserlöslichen komplexbildenden Substanzen selbst bei
15 erhöhten Temperaturen langfristig lagerfähig sind und sich wunschgemäß aus den Dosiergeräten in die Geschirrspülmaschinen ausspülen lassen. Bevorzugt handelt es sich dabei um Mittel, die folgender Rahmenrezeptur entsprechen:

- 20 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% wasserfreies Alkalicarbonat,
20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% wasserfreies Alkalimetasilikat,
0 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Aktivchlor-
25 träger,
0 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Aktivsauerstoffträger,
2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% Alkalihydroxid,
0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% wasserfreies
30 Alkalisulfat,
0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% wasserlösliche Komplexbildner.

...

Entscheidend ist die Anwesenheit von Kalium- und Natriumionen, wobei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% der Mischungsbestandteile als Kaliumsalze vorliegen. Es wird vermutet, daß die Kaliumionen durch
5 ihre Größe in Mischung mit Na-Salzen im Sinne einer Kristallgitterstörung fungieren und damit das Entstehen kompakter Kristallisate verhindern. Ähnlich günstig verhalten sich das Ammoniumion NH_4^+ oder Kationen aus
organo-substituierten Ammoniumverbindungen $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+$,
10 wobei R vorzugsweise Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Aber auch Verbindungen mit längerkettigen Resten wie z. B. Dimethyl-distearylammoniumchlorid können den gewünschten Effekt bewirken.

Zu den geeigneten Alkalicarbonaten gehören wasserfreies
15 Natriumcarbonat und wasserfreies Kaliumcarbonat und insbesondere ein Gemisch aus wasserfreiem Natrium- und Kaliumcarbonat. Hydratwasserhaltige Soda ist für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln zu vermeiden.

Als wasserfreies Alkalimetasilikat kann Kaliummetasilikat eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch handels-
20 übliches Natriummetasilikat in wasserfreier Form. Hydratwasserhaltige Metasilikate sind für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls ungeeignet.

Alkalihydroxid wird als festes Kaliumhydroxid oder
25 vorzugsweise als festes Natriumhydroxid eingesetzt, und zwar wiederum vorzugsweise als sogenannte Prills. Der Hydratwassergehalt dieser Verbindungen soll so gering wie technisch möglich sein.

Ein Teil des reinigungsaktiven Carbonatbestandteils
30 kann durch reinigungsinaktive Sulfate ersetzt werden, und zwar vorzugsweise als wasserfreies Kaliumsulfat, um

...

die erforderliche Menge an Kaliumionen in die Mischung einzubringen.

5 Als aktivchlorhaltige Verbindungen werden die Alkalisalze der Dichlorisocyanursäure, nämlich das Kaliumdichlorisocyanurat oder das Natriumdichlorisocyanurat, letzteres wasserfrei oder gegebenenfalls hier auch als Dihydrat, aber auch die Trichlorisocyanursäure bevorzugt.

10 Anstelle von aktivchlorhaltigen Verbindungen können auch Aktivsauerstoff abspaltende Verbindungen, vorzugsweise Alkaliperoxodisulfate eingesetzt werden.

15 Schließlich können noch wasserlösliche Komplexbildner in Form verschiedener Polyphosphonate eingesetzt werden. Hierzu gehören die Natrium- und Kaliumsalze der Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, Methylen-
diphosphonsäure, Ethan-1,1,2-triphosphonsäure, Hydroxymethandiphosphonsäure, Ethan-1-hydroxy-1,1,2-triphosphonsäure, Propan-1,1,3,3-Tetraphosphonsäure, Propan-1,1,2,3-tetra-
20 phosphonsäure und Propan-1,2,2,3-tetraphosphonsäure oder 2-Phosphonobutantricarbonsäure-1,2,4.

25 Die Herstellung der Reinigungsmittel erfolgte durch Mischen der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge in üblichen technischen Mischapparaturen wie beispielsweise einem Lößigemischer oder einem Schugimischer. Zum Staubbinden wurden in einigen Fällen noch geringe Mengen von 0,5 bis 1,0 Gew.-% Paraffinöl zugegeben.

30 Die Reinigungsmittel wurden in handelsüblichen wasserdichten Gebinden bei einer Temperatur von 45 °C über einen Zeitraum von 6 Monaten gelagert und blieben

...

stabil, d. h. sie backten nicht zusammen, sondern
blieben rieselfähig.

...

Beispiele

Beispiel 1

Reinigungsmittel bestehend aus

30 Gew.-% Kaliumcarbonat, wasserfrei

60 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei

5 4 Gew.-% Natriumdichlorisocyanuratdihydrat

5 Gew.-% Natriumhydroxidprills

1 Gew.-% Natriumsalz der Hydroxyethandiphosphonsäure

wurden 3 Monate lang in einer Klimakammer mit einer
Temperatur von 40 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit in

10 handelsüblichen Packungen gelagert (Kunststoffsäcke,
Eimern usw.). Nach diesem Zeitraum wurden die Gebinde
herausgenommen und geöffnet. Ihre Inhalte ließen sich
einwandfrei in das Dosiergerät überführen und von
diesem in die Geschirrspülmaschine ausspülen.

15 Beispiel 2

In ähnlicher Weise und mit ähnlichen Ergebnissen wurde
folgendes Mittel hergestellt und untersucht:

15 Gew.-% Kaliumsulfat, wasserfrei

19,5 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei

20 57 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei

5 Gew.-% Natriumhydroxidprills

3 Gew.-% Trichlorisocyanursäure

0,5 Gew.-% Paraffinöl

Beispiel 3

25 35 Gew.-% Kaliumcarbonat, wasserfrei

35 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei

5 Gew.-% Natriumsalz der 2-Phosphonobutantricarbonsäure-1,2,4

20 Gew.-% Natriumsulfat, wasserfrei

30 5 Gew.-% Kaliumperoxodisulfat

...

Beispiel 4

- 2 Gew.-% Natriumperoxodisulfat
30 Gew.-% Kaliumcarbonat, wasserfrei
23 Gew.-% Ammoniumsulfat, wasserfrei
5 40 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei
5 Gew.-% Natriumhydroxidprills

Beispiel 5

- 20 Gew.-% Ammoniumcarbonat, wasserfrei
10 Gew.-% Kaliumcarbonat, wasserfrei
10 50 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei
0,5 Gew.-% Natriumsalz der Hydroxyethandiphosphonsäure
18,5 Gew.-% Natriumsulfat, wasserfrei
1 Gew.-% Natriumdichlorisocyanurat, wasserfrei

Beispiel 6

- 15 52 Gew.-% Natriummetasilikat, wasserfrei
32 Gew.-% Kaliumcarbonat,
5 Gew.-% Natriumhydroxidprills
2,5 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
7 Gew.-% Natriumsalz der 2-Phosphonobutantricarbonsäure-1,2,4
20 1,0 Gew.-% Paraffinöl

Mit allen vorstehend genannten Rezepturen wurden die Versuche nach Beispiel 1 durchgeführt und ebenfalls gute Lagerergebnisse erhalten.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Phosphatfreies Mittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Alkalicarbonaten, Alkalimetasilikaten, Alkalihydroxiden und gegebenenfalls Aktivchlorträgern, Aktivsauerstoffträgern, Alkalisulfaten und wasserlöslichen Komplexbildnern, wobei diese Verbindungen praktisch wasserfrei und als Alkaliionen sowohl Natrium- als auch Kalium- und/oder Ammonium- oder organosubstituierte Ammoniumionen vorhanden sind.
2. Mittel nach Anspruch 1 für das maschinelle Geschirrspülen bestehend aus
 - 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% wasserfreiem Alkalicarbonat,
 - 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% wasserfreiem Alkalimetasilikat,
 - 0 bis 7, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Aktivchlorträgern,
 - 0 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% Aktivsauerstoffträgern,
 - 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% Alkalihydroxid,
 - 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% wasserfreiem Alkalisulfat,
 - 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% wasserfreien Komplexbildnern,
 wobei als Alkaliionen sowohl Kalium- als auch Natriumionen anwesend sind.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, wobei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% der Mischungsbestandteile als Kaliumsalze vorliegen.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei ein Teil der Mischungsbestandteile als Ammonium- oder organosubstituierte Ammoniumsalze vorliegen.

...

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die wasserfreien Alkalicarbonat Gemische aus Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat sind.

5 6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, die zusätzlich 0,5 bis 1,0 % Paraffinöl enthalten.