



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
23.01.91 Patentblatt 91/04

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11D 3/08, C11D 3/33,
C11D 3/36, C11D 17/00,
C11D 3/04**

②① Anmeldenummer : **86106942.5**

②② Anmeldetag : **22.05.86**

⑤④ **Schmelzblockförmige, alkalihydroxidhaltige Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

③⑩ Priorität : **30.05.85 DE 3519353**

⑦③ Patentinhaber : **Henkel
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.12.86 Patentblatt 86/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
23.01.91 Patentblatt 91/04

⑦② Erfinder : **Schumann, Klaus, Dr.
Kepplerstrasse 33
D-4006 Erkrath (DE)**
Erfinder : **Altenschöpfung, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**
Erfinder : **Jeschke, Peter, Dr.
Macherscheiderstrasse 43
D-4040 Neuss (DE)**
Erfinder : **Jacobs, Jochen, Dr.
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1 (DE)**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
**EP-A- 0 003 769
DE-A- 2 062 465
US-A- 2 412 819**

EP 0 203 523 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

Feste Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen werden überwiegend in Pulver- bzw. Granulatform (Agglomerate) angeboten. Die Einzelpartikel dieser Mittel haben dabei einen bevorzugten Durchmesser zwischen 0,01 bis 3 mm. Ein gravierender Nachteil dieser Art fester Reinigungsmittel, speziell der im Bereich des gewerblichen Großverbrauchs verwendeten mit einem Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% an Alkalihydroxiden, besteht darin, daß wegen der Hygroskopizität einzelner Rohstoffe bei Zutritt von geringen Mengen an Feuchtigkeit eine starke Neigung zum Verbacken oder Verklumpen besteht.

Durch Zusatz von sogenannten "Anticaking"-Mitteln, wie z. B. Paraffin, oder durch Umhüllen stark hygroskopischer Bestandteile, wie z. B. der Alkalihydroxide und des Natriummetasilikats, mit pulverförmigen Substanzen wie z. B. des Pentanatriumtriphosphat oder Natriumsulfat werden leichte Verbesserungen des Verbackungs- bzw. Klumpverhaltens erzielt; größere Mengen an Feuchtigkeit in Form von Wasser oder Wasserdampf führen aber trotzdem zum Verbacken bzw. Verklumpen der pulverförmigen oder granulierten (agglomerierten) Reinigungsmittel.

Die Reinigungsmittel werden dadurch zwar nicht unbrauchbar, denn die Wirkung der Bestandteile bleibt auch nach dem Verklumpen bzw. Verbacken infolge von Feuchtigkeit Zutritt erhalten. Für den Anwender erscheint die Qualität der Reinigungsmittel häufig jedoch allein schon aus optischen Gründen in den meisten Fällen gemindert oder schlecht, was zu Reklamationen führt.

Nachteilig ist der Einsatz von Reinigungsmitteln, die bei Zutritt von Feuchtigkeit zum Verklumpen bzw. Verbacken neigen, insbesondere in automatischen, bevorratenden Dosiergeräten, die im Bereich des gewerblichen Großverbrauchs an Eintank- und Mehrtankspülmaschinen in großer Zahl Verwendung finden. Es kommt zu Dosierstörungen in der Art, daß zu wenig Reinigungsmittel ausgetragen wird oder sogar mechanische Beschädigungen des Dispensersystems auftreten, so daß dieses unbrauchbar wird. Abhilfe kann nur das Unterbinden des Zutritts von Feuchtigkeit in das Vorratsgefäß schaffen, was jedoch in feuchter Küchenatmosphäre oder nach Reinigung des Gerätes mit Wasser ohne besondere Trocknung der Teile des Vorratsgefäßes und der Dosiervorrichtung nicht gewährleistet werden kann.

Das Verklumpen bzw. Verbacken von alkalischen Reinigungsmitteln kann unter anderem dadurch vermieden werden, daß man diese von vornherein in Blockform herstellt und in hohem Maße feuchtigkeitssicher verpackt, vertreibt und verwendet.

In der US-PS 2,412,819 sind schon schmelzblockförmige Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen beschrieben worden, die durch Zusammenmischen aller alkalisch reagierenden, vorzugsweise hydratwasserhaltigen Aktivsubstanzen wie z. B. Natriumsilikaten, Pentanatriumtriphosphat, Natriumhydroxid sowie gegebenenfalls Wasser, falls das bevorzugte Hydratwasser der genannten Verbindungen nicht ausreicht, und anschließendes mildes Erwärmen der Mischung unter Rühren auf 90 bis 100°C bis zum Erreichen einer einheitlich geschmolzenen Masse sowie deren Vergießen in Formen und Erstarrenlassen zu einem dichten Kristallaggregat hergestellt wurden.

Es wurde nun gefunden, daß man schmelzblockförmige, alkalihydroxidhaltige Reinigungsmittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit nicht nur guter mechanischer Festigkeit, sondern auch hoher Lösegeschwindigkeit bei der Anwendung erhalten kann, wenn sie Alkalisilikat, Wasser, vorzugsweise in Form von Kristallwasser, sowie gegebenenfalls Pentaalkalitriphosphat und zusätzlich organische Komplexbildner, die eine starke Erhöhung der Lösegeschwindigkeit bewirken, enthalten.

Die Erfindung betrifft daher schmelzblockförmige, alkalihydroxidhaltige Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an Alkalisilikaten, Wasser, vorzugsweise in Form von Kristallwasser, sowie gegebenenfalls Pentaalkalitriphosphat, die durch einen weiteren Gehalt an 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, organischen Komplexbildnern gekennzeichnet sind.

Als Alkalihydroxid kommen Kalium- und aus Preisgründen vorzugsweise Natriumhydroxid in Betracht, die vorzugsweise in fester Form, d. h. als Schuppen, Flocken oder Prills, praktisch wasserfrei oder als Monohydrat eingesetzt werden. Die Mengen, die eingesetzt werden, betragen zweckmäßig 2 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, wasserfrei, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Alkalisilikat werden bevorzugt Alkalimetasilikate, wasserfrei, vorteilhaft aber in Form von Natriummetasilikat . 9 H₂O, Natriummetasilikat . 6 H₂O und Natriummetasilikat . 5 H₂O eingesetzt. Die Einsatzmengen betragen in der jeweiligen Form zweckmäßig 2 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Man kann sie aber auch teilweise oder vollständig durch Wasserglaslösungen ersetzen, wobei das Verhältnis von Na₂O : SiO₂ 1 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 3,5 beträgt. Wegen des höheren Silikatgehaltes des Wasserglases werden dessen Lösungen in Mengen von 2 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Als vorteilhaft hat sich auch ein Zusatz von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Pentaalkalitriphosphat erwiesen, das wasserfrei, als Hexahydrat oder als Mischung von

Hexahydrat mit geringen Mengen von wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat eingesetzt wird, so daß sich ein Gesamtwassergehalt von 5,5 Mol errechnet.

Als löslichkeitsverbessernde organische Komplexbildner, die erfindungsgemäß Bestandteil der schmelzblockförmigen Reinigungsmittel sind, kommen Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Amino-
 5 carbonsäuren, Carboxyalkylether, polyanionische Polymere, insbesondere polymere Carbonsäuren und Phosphonsäuren in Betracht, wobei diese Verbindungen in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden. Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ mit $n = 0$ bis 8, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itacon-
 10 säure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxygruppen im Molekül, wie z. B. Tricarballysäure, Aconitsäure, Ethylentetracarbonsäure, 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5,5-Penta-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren, wie z. B. Cyclo-
 penta-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -pentacarbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tar-
 15 tronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Amino-
 benzoessäure, Iminodi- oder -triessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Hydroxyethyl-ethylendiamin-triessigsäure, Diethylentriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die
 20 durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z. B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricar-
 ballylsäure und anschließende Verseifung oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Beispiele für Carboxyalkylether sind 2,2-Oxydbernsteinsäure und andere Etherpolycarbonsäuren, ins-
 besondere Carboxymethylethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wozu entsprechende Derivate der
 25 folgenden mehrwertigen Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren gehören, die vollständig oder teilweise mit der Glykolsäure verethert sein können: Glykol, Di- oder Triglykole, Glycerin, Di- oder Triglycerin, Glycerin-
 monomethylether, 2,2-Dihydroxymethylpropanol, 1,1,1-Trihydroxymethylethan, 1,1,1-Trihydroxymethylpro-
 pan, Erythrit, Pentaerythrit, Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Glycerinsäure, Erythr-
 30 thronsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Trihydroxyglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure.

Als Übergangstypen zu den polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethylether der Zucker, der
 30 Stärke und der Cellulose zu nennen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z. B. die Polymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und derglei-
 chen, die Copolymerisate der oben genannten Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesät-
 35 tigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutyl, Vinylalkohol, Vinylmethylether, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure etc., wie z. B. die 1 : 1-Mischpolymerisate
 aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

Weiter polymere Carbonsäuren vom Typ der Polyhydroxypolycarbonsäuren bzw. Polyaldehydo-poly-
 carbonsäuren sind im wesentlichen aus Acrylsäure- und Acroleineinheiten bzw. Acrylsäure- und Vinylalko-
 40 holeinheiten aufgebaute Substanzen, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Acrolein oder durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Cannizzaro-Reaktion, gegebenenfalls in Gegenwart von
 Formaldehyd, erhältlich sind.

Beispiele für phosphorhaltige organische Komplexbildner sind Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen Methandi-
 phosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphon-
 45 säure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Methylamino- oder Ethylaminodimethyldiphosphonsäure, Ethylen-
 diamintetramethylentetraphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenpentaphosphonsäure, 1-Hydro-
 xyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessigsäure, Phosphonopropionsäure,
 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-
 50 tricarbonsäure, 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure.

Bevorzugt ist ein Gehalt an einem organischen Komplexbildner aus der Gruppe der Verbindungen Natriumcitrat-dihydrat, dem Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure, dem Natriumsalz der Ethylendiaminte-
 traessigsäure, dem Natriumsalz der Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure, dem Natriumsalz der
 55 Diethylentriaminpentamethylenpentaphosphonsäure, dem Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-triphos-
 phonsäure und dem Natriumsalz der 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Die Mengengehalte an organischem Komplexbildner betragen vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezo-
 gen auf das gesamte Mittel.

Der gesamte Wassergehalt der schmelzblockförmigen, alkalihydroxidhaltigen Reinigungsmittel aus

dichten Kristallaggregaten beträgt 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%. Er wird bevorzugt durch den Kristallwassergehalt der alkalisch reagierenden Aktivsubstanzen, gegebenenfalls aber auch über Wasserglaslösungen eingebracht. Die Berechnungen des Wassergehaltes haben daher von diesen Verbindungen auszugehen.

- 5 Bekanntlich hydrolysiert Pentanatriumtriphosphat in Gegenwart von Alkalihydroxiden. Die Hydrolyse wird durch erhöhte Temperaturen noch gesteigert. Nach der in der US-PS 2,412,819 beschriebenen Vorgehensweise wird daher bei möglichst niedrigen Schmelztemperaturen von 90 bis 100°C gearbeitet.

- Es hat sich gezeigt, daß man bei weitaus niedrigeren und daher schonenderen Temperaturen von 45 bis 70°C, vorzugsweise von 45 bis 65°C, arbeiten kann, wenn man erfindungsgemäß zuerst das Alkalisilikat, als Metasilikathydrat oder als Wasserglaslösung allein oder zusammen mit festem Alkalihydroxid oder dessen Monohydrat auf 45 bis 48°C erwärmt, ohne das dabei auftretende selbsttätige Erwärmen auf 60 bis 65°C zu beeinflussen, anschließend unter Rühren oder Kneten alle weiteren, vorzugsweise hydratwasserhaltigen Bestandteile, davon zuletzt, wenn die Schmelztemperatur auf etwa 50 bis 55°C gesunken ist, Pentanatriumtriphosphat und/oder dessen Hexahydrat und den organischen Komplexbildner einrührt und die noch flüssige Schmelze in beliebig gestaltete, vorzugsweise flexible Formen gießt und in diesen zu Blöcken erstarren läßt.

Der Erstarrungsprozeß dauert je nach Größe der Gußform wenige Minuten bis etwa eine Stunde. Die Schmelzblöcke sind je nach ihrer Zusammensetzung sehr hart, hart oder weniger hart, in jedem Fall aber durch und durch einheitlich zusammengesetzt und bei der Anwendung schnell löslich.

20

Beispiel 1 :

- 25 Gewichtsteile Natriummetasilikat . 9 H₂O und 40 Gewichtsteile Natriumhydroxidschuppen wurden gemeinsam in einem Edelstahlgefäß unter Rühren mit einem Teflonrührwerk von außen auf etwa 45°C erwärmt. Dann heizte sich das Gemisch durch die Hydratation des Natriumhydroxids selbsttätig auf 60 bis 65°C auf. Dann wurden 20 Gewichtsteile Natriummetasilikat . 5 H₂O, 5 Gewichtsteile wasserfreies Natriummetasilikat und schließlich 10 Gewichtsteile Pentanatriumtriphosphat mit einem errechneten Kristallwassergehalt von 5,5 Mol zugerührt, wobei eine homogene gut fließfähige Schmelze erhalten wurde, die sich dabei abkühlte. Bei einer Temperatur von 55 bis 50°C wurde die Schmelze in einen Wachspappezylinder mit einer Höhe von 3 cm und einem Durchmesser von 2 cm gegossen, wo sie bereits nach 10 Minuten erstarrte.

- Die Bestimmung der Lösegeschwindigkeit des Reinigungsmittels nach dem Erstarren erfolgte in einer Laborapparatur. Hierzu wurden 15 g des zu prüfenden Reinigungsmittels, das als fester, kompakter, von der Form befreiter Zylinder vorlag (Durchmesser 2 cm, Höhe etwa 3 cm), in eine 250 ml-Waschflasche nach DIN 12596 aus Borosilikatglas gegeben. Die Waschflasche wurde danach mit einem Waschflascheneinsatz nach Drechsel verschlossen und mit einer Schliffhalterung gesichert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 Litern pro Stunde wurde ein Wassergemisch von jeweils 50 Vol.-% 14°C und 16°C durch die Flasche hindurchgeleitet und die Zeit bestimmt, in der der Formkörper vollständig gelöst wurde. Die Lösegeschwindigkeit wurde in Gramm pro Stunde definiert. Sie betrug bei der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 24 Gramm pro Stunde.

Beispiel 2 :

- Analog zu Beispiel 1 wurden 6 weitere Schmelzblockreiniger hergestellt, wobei jedoch der Anteil an 5 Gewichtsteilen wasserfreiem Natriummetasilikat durch die jeweils gleiche Menge an X, d. h. Natriumcitratdihydrat (Na-citrat . 2 H₂O), dem Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure (NTA), dem Natriumsalz der Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA), dem Natriumsalz der Ethylen-diamintetraphosphonsäure (EDTP), dem Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und insbesondere dem Natriumsalz der 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS) ersetzt wurde. Die erzielten Verbesserungen der Lösegeschwindigkeit zeigt folgende Tabelle 1 :

55

Tabelle 1

5	Basiszusammensetzung + 5 Gew.-% X	Lösegeschwindigkeit Gramm pro Liter
10	Na_2SiO_3	24
	Na-Citrat $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	30
	NTA	31
15	EDTA	32
	EDTP	31
	HEDP	32
20	PBS	44

Beispiele 3 bis 5 :

25 Analog zu Beispiel 1 wurden Schmelzblöcke folgender Zusammensetzung hergestellt, wobei das Pentanatriumtriphosphat und/oder das PBS jeweils unterhalb einer Temperatur von 55°C in die noch flüssige Schmelze gerührt wurden. Die Bestimmung des Löseverhaltens erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Sie zeigen, daß der Zusatz von PBS zu beliebig zusammengesetzten Schmelzen zu einer deutlichen Verbesserung des Löseverhaltens führt :

Tabelle 2

Mengenangaben in Gew.-%

Zusammensetzung	3	3a	4	4a	5	5a
NaOH	36	36	30	30	-	-
NaOH . H ₂ O	-	-	-	-	50	50
Na ₅ P ₃ O ₁₀	-	-	30	25	35	35
Na ₂ SiO ₃	24	19	-	-	-	-
Na ₂ SiO ₃ . 5 H ₂ O	-	-	-	-	5	-
Na ₂ SiO ₃ . 9 H ₂ O	40	40	40	40	-	-
Wasserglas*	-	-	-	-	10	10
PBS	-	5	-	5	-	5
Lösegeschwindigkeit in Gramm pro Liter	22	30	21	32	17	25

* = Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,35, Natronwasserglas mit 34,4 bis 35,2 Gew.-% Feststoffgehalt.

Ansprüche

1. Schmelzblockförmige, alkalihydroxidhaltige Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an Alkalisilikat, Wasser, vorzugsweise in Form von Kristallwasser, sowie gegebenenfalls Pentaalkalitrifosphat, gekennzeichnet durch einen weiteren Gehalt an 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eines organischen Komplexbildners.

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem organischen Komplexbildner aus der Gruppe der Verbindungen Natriumcitrat-dihydrat, Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure, Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure, Natriumsalz der Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure, Natriumsalz der Diethylentriaminpentaphosphonsäure, Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1, 1-diphosphonsäure und Natriumsalz 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an organischem Komplexbildner 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung von - schmelzblockförmigen Reinigungsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst das Alkalisilikat, als Metasilikathydrat oder Wasserglaslösung, allein oder zusammen mit festem Alkalihydroxid oder dessen Monohydrat, auf 45 bis 48°C erwärmt, ohne das dabei auftretende selbsttätige Erwärmen auf 60 bis 65°C zu beeinflussen, anschließend unter Rühren oder Kneten alle weiteren, vorzugsweise hydrattwasserhaltigen Bestandteile zusetzt, davon zuletzt, wenn die Schmelztemperatur auf etwa 50 bis 55°C gesunken ist, Pentanatriumtrifosphat und/oder dessen Hexahydrat und den organischen Komplexbildner einrührt und die noch flüssige Schmelze in beliebig gestaltete, vorzugsweise flexible Formen gießt und in diesen zu Blöcken erstarren läßt.

Claims

1. Detergents for dishwashing machines in the form of fused blocks containing alkali hydroxides, alkali silicate, water, preferably in the form of water of crystallization, and optionally penta-alkali triphosphate, characterized in that they also contain 0.1 to 10% by weight, based on the detergent as a whole, of an organic complexing agent.
2. Detergents as claimed in claim 1, characterized by a content of an organic complexing agent from the group of compounds consisting of sodium citrate dihydrate, the sodium salt of nitrilotriacetic acid, the sodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid, the sodium salt of ethylenediamine tetramethylene tetraphosphonic acid, the sodium salt of diethylenetriamine pentaphosphonic acid, the sodium salt of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and the sodium salt of 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid.
3. Detergents as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the content of organic complexing agent is from 0.5 to 5% by weight, based on the detergent as a whole.
4. A process for producing the detergents in the form of fused blocks claimed in claim 1, characterized in that the alkali silicate, as metasilicate-hydrate or waterglass solution, is first heated to 45 to 48°C either on its own or together with solid alkali hydroxide or its monohydrate without influencing the resulting spontaneous heating to 60 to 65°C, after which all the other constituents, preferably containing water of hydration, including last of all - after the temperature of the melt has fallen to around 50 to 55°C - pentasodium triphosphate and/or its hexahydrate, and the organic complexing agent are introduced with stirring or kneading and the still liquid melt is poured into preferably flexible moulds of any shape and allowed to solidify into blocks therein.

Revendications

1. Produits sous forme de blocs de masse fondue pour le lavage de la vaisselle en machine, contenant des hydroxydes alcalins, ayant une teneur en silicate alcalin, ou eau, de préférence sous forme d'eau de cristallisation, ainsi qu'éventuellement en triphosphate penta(métal alcalin), caractérisés par une teneur supplémentaire en un complexant organique allant de 0,1 à 10% en poids, par rapport à la composition totale.
2. Produits selon la revendication 1, caractérisés par une teneur en un complexant organique choisi parmi les composés citrate de sodium dihydraté, sel de sodium de l'acide nitrilotriacétique, sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique, sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétraméthylènetétra-phosphonique, sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminepentaphosphonique, sel de sodium de l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-diphosphonique et sel de sodium de l'acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique.
3. Produit selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la teneur en complexant organique va de 0,5 à 5% en poids, par rapport à la composition totale.
4. Procédé pour la préparation de produits de lavage sous forme de blocs de masse fondue selon la revendication 1, caractérisé en ce que d'abord on chauffe à 45-48°C le silicate alcalin, sous forme de métasilicate hydraté ou d'une solution de verre soluble, seul ou conjointement avec un hydroxyde alcalin solide ou son monohydrate, sans influencer l'échauffement spontané à 60-65°C apparaissant à cette occasion, ensuite on délaie sous agitation ou avec malaxage tous les autres composants, contenant de préférence de l'eau d'hydratation, dont en dernier, lorsque la température de la masse fondue s'est abaissée aux environs de 50 à 55°C, le triphosphate pentasodique et/ou son hexahydrate et le complexant organique, puis on verse la masse fondue encore liquide dans des moules de forme quelconque, de préférence flexibles, et on la laisse se solidifier en blocs dans ceux-ci.