

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **82107785.6**

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/06, C 11 D 3/08,**
C 11 D 3/395

㉔ Anmeldetag: **25.08.82**

③① Priorität: **17.09.81 DE 3136985**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.03.83**
Patentblatt 83/13

⑦② Erfinder: **Westermann, Lothar, Ludwigstrasse 8,**
D-5000 Köln 90 (DE)
Erfinder: **Kandler, Joachim, Dr., Amselweg 10,**
D-5042 Erftstadt (DE)
Erfinder: **Nielen, Horst-Dieter, Dr., Giselherweg 1,**
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder: **Wirtz, Peter, Dr., Wiesbadener Strasse 135,**
D-6240 Königstein (DE)
Erfinder: **Mayer, Manfred, Dr., Königsberger Strasse 8,**
D-6272 Niedernhausen (DE)
Erfinder: **Nöltner, Gerhard, Sossenheimerweg 33a,**
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

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

⑤④ **Alkalisches und chlorstabiles Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein alkalisches, chlorstabiles Reinigungsmittelgemisch, enthaltend mindestens ein Co-Granulat auf der Basis eines Alkalimetasilikates, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es im wesentlichen aus
etwa 0,5 bis 20 Gew.-% eines schaumarmen Tensides
etwa 0,5 bis 10 Gew.-% einer aktivchlorabspaltenden Verbindung, sowie
etwa 70 bis 99 Gew.-% mindestens eines Co-Granulates, das durch Granulierung der Produkte A, B oder C mit pulverförmigem Alkalimetallphosphat und Wasser erhalten wurde, besteht, wobei

A ein Gemisch aus Natriummetasilikat und Natriumhydroxid,
B das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit einer sauren Verbindung, insbesondere Natriumbikarbonat, und
C das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit Wasserglas unter Luftzufuhr
ist, und wobei das Co-Granulat etwa 20 bis 85 Gew.-% Alkalimetallphosphat enthält.

EP 0 075 125 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 81/H 031

5 Alkalisches und chlorstabiles Reinigungsmittel

- 10 Die Erfindung betrifft ein alkalisches und chlorstabiles
Reinigungsmittel, das vorzugsweise zur Verwendung in Ge-
schirrspülmaschinen geeignet ist und als wesentlichen
Bestandteil ein Mischgranulat enthält, das vorwiegend
aus Phosphaten, Silikaten und Hilfsstoffen besteht.
- 15 Geschirrspül- oder Reinigungsmittel für die Gerätereinigung
in der Lebensmittelindustrie enthalten üblicherweise Alkali-
phosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, Alkalisilikate,
-carbonate, -bicarbonate, -hydroxide, schaumarme nicht-
ionogene Tenside, oxydative Bleichmittel, insbesondere
20 aktivchlorabspaltende Verbindungen, sowie Korrosionsin-
hibitoren und Chlorstabilisatoren.

- Die Funktion der einzelnen Reinigungsmittelkomponenten be-
steht darin, daß Natriumtriphosphat die Härtebildner des
25 Wassers komplex bindet, während Alkalisilikate Korrosionen
des Geschirrgutes wie z. B. Gläser, Porzellan, Bestecke,
Edelstahlmaterialien und dergleichen weitgehend verhin-
dern. Alkalicarbonate, -bicarbonate und -hydroxide er-
höhen die Reinigungswirkung der Reinigungsmittel und be-
30 freien das Spülgut, insbesondere von pflanzlichen und
tierischen Fetten. Mit Hilfe oxydativer Bleichmittel
werden Farbverschmutzungen, wie z. B. Tee, Kaffee, Obst-
und Gemüsesäfte vom Spülgut entfernt, während Tenside die
Benetzbarkeit des Spülgutes erhöhen.

- Moderne Geschirrspülmittel müssen nicht staubend, gut rieselfähig und schnell löslich in Wasser sein. Sie müssen außerdem ein aus den Dosiervorrichtungen von Geschirrspülmaschinen gut und vollständig ausspülbares Produkt darstellen und in der Vorratshaltung eine hohe Lagerstabilität in Bezug auf aktivchlorabspaltende Verbindungen aufweisen.
- Um die Ausspülbarkeit des Spülmittels aus den Dosiervorrichtungen zu verbessern und ein Zusammenbacken der Produkte zu verhindern, enthalten handelsübliche Reinigungsmittel bevorzugt teilhydratisierte Rohstoffe, oder sie werden mittels Wasser granuliert.
- Das zur Granulierung benötigte Wasser und/oder das Kristallwasser der Rohstoffe bewirkt aber einen raschen Zerfall der im Reinigungsmittel enthaltenen aktivchlorabspaltenden Verbindungen, wie z. B. Dichlorisocyanurate. Diesen unerwünschten Effekt, der zu einer wesentlich schlechteren Reinigungswirkung der Reinigungsmittel führt, versuchte man, wie in der DE-AS 23 50 295 beschrieben, durch Einsatz von Stabilisatoren für die aktivchlorabspaltende Verbindung möglichst zu verhindern.
- Eine Begünstigung der vorzeitigen Zersetzung der aktivchlorabspaltenden Verbindungen durch Wasser in Abwesenheit besonderer Stabilisatoren tritt auch dann ein, wenn das Reinigungsmittel hygroskopische Komponenten, wie z. B. Alkalisilikat, enthält. Eine Granulierung der Alkalisilicate mit Natriumtripolyphosphat gemäß dem Verfahren der DE-AS 24 54 448 ist nicht ausreichend, um vorgenannten Nachteil der Alkalisilicate zu beseitigen, da im Granulat, d. h. auch auf der Oberfläche der Granulatteilchen die Granulatbe-

standteile homogen verteilt sind und dadurch eine Wasseraufnahme des Silicates nicht verhindert wird. Das Granulat neigt auch in diesem Falle zum Zusammenbacken.

- 5 Eine Teillösung des im Vorhergehenden aufgezeigten Problems stellt das in der DE-AS 28 22 765 offenbarte Granulat dar. Es handelt sich hierbei um ein granuliertes Rohmaterial für Geschirrspüler-, Entfettungs- und Reinigungsmittelzu-
- 10 bereitungen, das im wesentlichen aus Natrium- oder Kaliumsilikat und -tripolyphosphat besteht, und bei dem das Silikat gegen Kontakt mit Feuchtigkeit, CO_2 , Tensiden, chlorhaltigen Bleichmitteln und anderen Bestandteilen der endgültigen Zubereitung geschützt ist, das ferner bei
- 15 Auflösung in hartem Wasser nicht zu einer Ausfällung schleierbildender, schwach löslicher Calciumsilikate führt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus einem inneren Silikatkern und einer äußeren Schicht zumindest teilweise hydratisierten Tripolyphosphats besteht, wobei der Grad der Hydratisierung von der Wasser-
- 20 menge bestimmt wird, die zum Beschichten der Silikatkörner mit Tripolyphosphat benötigt wird.

Das bekannte Granulat wird deshalb als Bestandteil von Reinigerformulierungen als vorteilhaft erachtet, weil

25 z.B. bei Verwendung von hartem Wasser in der Spülmaschine das primär sich lösende Tripolyphosphat die Härtebildner des Wassers vorab komplex bindet und somit die anschließende Bildung schwerlöslicher Calcium- und Magnesiumsilicate aus der Substanz des Granulatkerns verhindert

30 wird.

Das Granulat der DE-AS 28 22 765 ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß es nur aus zwei Komponenten, nämlich

aus einem Alkalisilicat und einem Tripolyphosphat, besteht. Zur Herstellung von Geschirreinigungsmitteln oder von Reinigungsmitteln zur Reinigung von Gebrauchsgegenständen und Maschinen, z. B. für die Lebensmittelindustrie, ist jedoch das bekannte Granulat nicht allein ausreichend. Beispielsweise müssen in einer Gewerbeschirrspülmaschine aufgrund der kurzen Reinigungszeit, welche teilweise nur 40 Sekunden beträgt, Geschirreinigungsmittel mit einer höheren Alkalität verwendet werden. Um den notwendigen Grad der Alkalität zu erreichen, ist es notwendig, in die Reinigungsmittel hochalkalische Komponenten, vorzugsweise Alkalihydroxide und -carbonate, neben dem vorgenannten Mischgranulat, sowie nichtionogene schaumarme Tenside und aktivchlorabspaltende Substanzen einzubringen.

Der Einsatz von stark alkalischen Verbindungen, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid in Reinigerformulierungen ist jedoch sehr problematisch, da sie die in Geschirreinigern häufig verwendeten nichtionogenen Tenside zerstören oder durch ihre hygroskopischen Eigenschaften Wasser aus der Umgebung aufnehmen und somit den Zerfall aktivchlorhaltiger Verbindungen, wie Dichlorisocyanurate, stark beschleunigen.

Gegenstand der Erfindung ist nunmehr ein alkalisches und chlorstabiles Reinigungsmittelgemisch, das die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist und mindestens ein Co-Granulat auf der Basis eines Alkalimetasilikates enthält. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus

etwa 0,5 bis 20 Gew% eines schaumarmen Tensides,
etwa 0,5 bis 10 Gew% einer aktivchlorabspaltenden Verbindung sowie

etwa 70 bis 99 Gew% mindestens eines Co-Granulates,

das durch Granulierung der Produkte A, B oder C mit pulverförmigem Alkalimetallphosphat, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat und Wasser erhalten wurde, besteht, wobei

5

A ein Gemisch aus etwa 99,5 bis 80 Gew% Natriummetasilikat und etwa 0,5 bis 20 Gew% Natriumhydroxid, gewonnen durch Umsetzung von Quarzmehl mit Natriumhydroxid im Überschuß,

10

B das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit einer sauren Verbindung, insbesondere Natriumbikarbonat, und

15

C das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit Wasserglas unter Luftzufuhr, derart, daß neben dem dabei gebildeten Natriummetasilikat ein Natriumcarbonat-Anteil bis zu 10 Gew% sowie ein Wassergehalt bis zu 10 Gew% vorliegt,

20

ist, und wobei das Co-Granulat etwa 20 bis 85 Gew% Alkalimetallphosphat enthält.

25

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gemisches ist das schaumarme Tensid ein nichtionisches Netzmittel, welches beispielsweise aus Ethylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid hergestellt sein kann und die chlorabspaltende Verbindung Natriumdichlorisocyanurat mit zwei Kristallwasser.

30

Weiterhin stellt das zur Herstellung des Co-Granulates geeignete Produkt B ein Gemisch aus vorzugsweise etwa 70 Gew% Natriummetasilicat, etwa 10 Gew% Natriumhydroxid und etwa 20 Gew% Natriumcarbonat und das Produkt C ein Gemisch aus etwa 90 Gew% Natriummetasilikat, etwa 5 Gew%

Wasser und etwa 5 Gew% Natriumcarbonat dar. Das Co-Granulat und/oder die Produkte nach B und/oder C können beispielsweise nach dem Wirbelschichtverfahren hergestellt werden. Die Produkte A, B oder C werden zur Behandlung mit Natriumtripolyphosphat und Wasser vorteilhafterweise in Granulatform eingesetzt.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittelgemisch auch Zusätze von Trinatriumphosphat oder Natriumsulfat in einer Menge bis zu 50 Gew% enthalten.

Das Reinigungsmittelgemisch der Erfindung ist gegenüber den einschlägigen bekannten Produkten insofern technisch fortschrittlich, als es aufgrund des Aufbaus und der Zusammensetzung des Co-Granulates eine optimale Reinigungswirkung gewährleistet und alkaliempfindliche Tenside sowie aktivchlorabspaltende Substanzen im Gemisch trotz der Anwesenheit starkalkalischer Verbindungen, wie Natriumhydroxid und/oder Natriumcarbonat, nicht vorzeitig zersetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Gegenstand der Erfindung auf den Inhalt dieser Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

1. Herstellung des Co-Granulates:

Auf dem Lochboden eines Wirbelschicht-Sprühgranulators wurden 20 kg Natriummetasilicat-Pulver mit einem Gehalt an 20 %-freiem Ätznatron vorgelegt. Von unten wurden durch den Lochboden 500 m³/h Luft mit einer Temperatur

von 130°C eingeleitet. Nachdem das Produkt auf eine Temperatur von 85°C gebracht worden war, wurden durch eine Zweistoff-Düse bei einem Sprühluftdruck von 1,6 bar 4 kg einer 50 %igen Wasserglaslösung mit einem SiO₂ zu Na₂O-Verhältnis von 3,3 von unten in das Wirbelbett eingesprüht. Es bildete sich ein Granulat, das folgende Zusammensetzung aufwies:

78,0	Gew%	Natriummetasilicat
12,9	Gew%	Soda und restliches freies Ätznatron
9,1	Gew%	Wasser

14,7 kg dieses Granulates wurden in der gleichen Apparatur weiterbehandelt durch Zugabe von 11,5 kg trockenem, feingemahlenem Natriumtripolyphosphat sowie 7,5 kg einer 20 gewichtsprozentigen Natriumtripolyphosphat-Suspension. Zum Einsatz gelangten 250 m³/h Wirbelluft einer Temperatur von 150°C. Es resultierte ein hartes, abriebfestes Co-Granulat der folgenden Zusammensetzung:

42,5	Gew%	Natriummetasilicat
6,9	Gew%	Soda und restliches freies Ätznatron
45,9	Gew%	Phosphat
4,7	Gew%	gebundenes Wasser

2. Lagerungs- und Reinigungstest des Reinigungsmittelgemisches:

95 Gewichts-Teile des gemäß 1. hergestellten Co-Granulates wurden in einem Freifallmischer mit 2,5 Gewichts-Teilen eines nichtionischen Netzmittels, das aus Ethylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid hergestellt war, sowie 2,5 Gewichts-Teilen Natriumdichlorisocyanurat . 2 H₂O gemischt und das Gemisch in festverschlossenen Glas-

flaschen einem 6-monatigen Lagerungstest unterzogen. Anschließend wurde die Stabilität des Aktivchlorträgers im Reinigungsmittelgemisch sowie die Reinigungswirkung des Gemisches in einer Haushaltgeschirrspülmaschine unter Verwendung des Normalprogramms an Spülgut mit verschiedenen, definierten Anschmutzungsarten geprüft. Die Anschmutzungen wurden nach dem Norm-Entwurf DIN 44 990, Teil 2, zubereitet und gealtert. Das Spülgut bestand aus Gläsern, Porzellangeschirr und Edelstahlbestecken. Der Reinigungstest wurde unter Mitverwendung eines handelsüblichen Klarspülers durchgeführt. Die eingesetzte Menge an Reinigungsmittelgemisch betrug 3 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte sowie 3 ml Klarspüler.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Nach 6-monatiger Lagerzeit betrug der Aktivchlorabbau 2 % und die Reinigungswirkung des gelagerten Mittels 98,5 %.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch ein Geschirreiniger folgender Zusammensetzung eingesetzt wurde:

90	Gew.-Teile	eines Mischgranulates
5	Gew.-Teile	Na_2CO_3 wasserfrei
30	2,5 Gew.-Teile	Natriumdichlorisocyanurat . 2 H_2O
	2,5 Gew.-Teile	nichtionisches Tensid

Das Mischgranulat bestand aus Natriummetasilikat und Natriumtripolyphosphat im Gewichtsverhältnis 1 : 1 und war nach dem Verfahren der DE-AS 24 54 448 hergestellt.

Nach 6-monatiger Lagerzeit betrug der Aktivchlorabbau 35 % und die Reinigungswirkung des gelagerten Mittels 86 %.

5

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch ein Geschirreiniger folgender Zusammensetzung eingesetzt wurde:

10

- 90 Gew.-Teile eines Mischgranulates
- 5 Gew.-Teile Na_2CO_3 wasserfrei
- 2,5 Gew.-Teile Natriumdichlorisocyanurat . 2 H_2O
- 15 2,5 Gew.-Teile nichtionisches Tensid

Das Mischgranulat bestand aus Natriummetasilikat und Natriumtripolyphosphat im Gewichtsverhältnis 1 : 1 und war nach dem Verfahren der DE-AS 28 22 765 hergestellt.

20

Nach 6-monatiger Lagerzeit betrug der Aktivchlorabbau 15 % und die Reinigungswirkung des gelagerten Mittels 93 %.

25

Beispiel 4

1. Die Herstellung des Co-Granulates:

30

In den Wirbelschichtgranulator gemäß Beispiel 1 wurden 14 kg Natriummetasilicat-Pulver, welches 20 Gew% freies Ätznatron enthielt, vorgelegt und bei einer Zulufttemperatur von 135°C auf eine Produkttemperatur von 90°C gebracht. Bei dieser Temperatur wurden durch eine Zwei-

stoff-Düse bei einem Sprühluftdruck von 1,5 bar 16 kg einer 15 gewichtsprozentigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung von 60°C von unten in das Wirbelbett eingesprüht. Das gebildete Granulat wurde mit 5 kg trockenem, feingemahlenem Natriumtripolyphosphat sowie 2,5 kg einer 20 %igen Natriumtripolyphosphat-Suspension weiterbehandelt. Es wurden wiederum 250 m³/h Wirbel-luft einer Temperatur von 150°C verwendet. Das resul-tierende Co-Granulat besaß folgende Zusammensetzung:

10

46,7 Gew% Natriummetasilicat
6,5 Gew% Ätznatron
16,8 Gew% Soda
25,0 Gew% Phosphat
5,0 Gew% Wasser.

15

2. Herstellung des Reinigungsmittelgemisches unter Ver-wendung des Co-Granulates gemäß Absatz 1:

20

25

30

95 Gew.-Teile des gemäß 1. hergestellten Co-Granulates wurden in einem Freifallmischer mit 2,5 Gew.-Teilen eines nichtionischen Tensides sowie 2,5 Gew.-Teilen Natriumdichlorisocyanurat x 2 H₂O gemischt. Das Ten-sid stellte das Kondensationsprodukt eines langkettigen linearen Alkohols mit Ethylen- und Propylenoxid dar. Das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 3 Mo-naten in festverschlossenen Glasflaschen und anschlie-ßend 3 Monate in offenen Gläsern aufbewahrt. Eine Ver-färbung des Reinigungsmittelgemisches durch Zersetzung des Tensids infolge der Gegenwart von NaOH im Gemisch trat während der Lagerungszeit nicht ein, was ein Be-weis für die Stabilität des Gemisches ist.

5 Vergleichsweise sei bemerkt, daß ähnliche, handels-
übliche Reinigerformulierungen in Gegenwart von NaOH
als Bestandteil der Formulierung sich kurzfristig
unter Zersetzung des Tensids verfärben, was mit einer
Verminderung der Reinigungswirkung des Reinigers ver-
bunden ist.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 81/H 031

Alkalisches und chlorstabiles Reinigungsmittel

Patentansprüche

1. Alkalisches, chlorstabiles Reinigungsmittelgemisch, enthaltend mindestens ein Co-Granulat auf der Basis eines Alkalimetasilikates, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus

etwa 0,5 bis 20 Gew%	eines schaumarmen Tensides,
etwa 0,5 bis 10 Gew%	einer aktivchlorabspaltenden Verbindung sowie
etwa 70 bis 99 Gew%	mindestens eines Co-Granulates, das durch Granulierung der Produkte A, B oder C mit pulverförmigem Alkalimetallphosphat, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat und Wasser erhalten wurde,

besteht, wobei

- A ein Gemisch aus etwa 99,5 bis 80 Gew% Natriummetasilikat und etwa 0,5 bis 20 Gew% Natriumhydroxid, gewonnen durch Umsetzung von Quarzmehl mit Natriumhydroxid im Überschuß,
- B das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit einer sauren Verbindung, insbesondere Natriumbikarbonat, und
- C das Umsetzungsprodukt des Produktes A mit Wasserglas unter Luftzufuhr, derart, daß neben dem dabei gebildeten Natriummetasilikat ein Natriumcarbonat-Anteil

bis zu 10 Gew% sowie ein Wassergehalt bis zu 10 Gew% vorliegt,

ist, und wobei das Co-Granulat etwa 20 bis 85 Gew% Alkalimetallphosphat enthält.

2. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schaumarme Tensid ein nichtionisches Netzmittel, hergestellt aus Ethylendiamin, Ethylenoxid und Propylenoxid ist.
3. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivchlorabspaltende Verbindung Natriumdichlorisocyanurat mit 2 Kristallwasser ist.
4. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt B ein Gemisch aus etwa 70 Gew% Natriummetasilikat, etwa 10 Gew% Natriumhydroxid und etwa 20 Gew% Natriumcarbonat ist.
5. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt C ein Gemisch aus etwa 90 Gew% Natriummetasilikat, etwa 5 Gew% Wasser und etwa 5 Gew% Natriumcarbonat ist.
6. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Produkte A, B oder C granulatförmig sind.
7. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Trinatriumphosphat oder Natriumsulfat enthält.
8. Reinigungsmittelgemisch nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Co-Granulat und/oder die Produkte nach B und/oder C im Wirbelschichtverfahren gewonnen werden.