



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C11D 11/02, 3/37, 3/10</b> <b>C11D 3/20</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/17089</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. September 1993 (02.09.93)</p>						
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/00335</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 11. Februar 1993 (11.02.93)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">P 42 05 071.5</td> <td style="width: 30%;">20. Februar 1992 (20.02.92)</td> <td style="width: 40%;">DE</td> </tr> <tr> <td>P 42 10 363.0</td> <td>30. März 1992 (30.03.92)</td> <td>DE</td> </tr> </table> <p><b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder:</b> BEAUJEAN, Hans, Josef ; Carl-Friedrich-Schinkel-Straße 43, D-4047 Dormagen (DE). BUCHMEIER, Willi ; Ostpreußenstraße 49, D-4020 Mettmann (DE). BURG, Birgit ; Dorfstraße 88, D-4234 Alpen 3 (DE). HÄRER, Jürgen ; Johannes-Hesse-Straße 3, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HOLDERBAUM, Thomas ; Helene-Wessel-Weg 3, D-4010 Monheim (DE). HUNDGEBURT, Franz ; Melbecksweg 19, D-4000 Düsseldorf 31 (DE). JACOBS, Jochen ; Teschensudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). JESCHKE, Peter ; Macherscheider Straße 137, D-4040 Neuss 1 (DE). KRUSE, Hans ; Am Hallenbad 44, D-4052 Korschenbroich (DE).</p>		P 42 05 071.5	20. Februar 1992 (20.02.92)	DE	P 42 10 363.0	30. März 1992 (30.03.92)	DE	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
P 42 05 071.5	20. Februar 1992 (20.02.92)	DE						
P 42 10 363.0	30. März 1992 (30.03.92)	DE						
<p><b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING LOW-ALKALINE DISHWASHER RINSING AGENTS WITHOUT ACTIVE CHLORINE, SILICATES AND PHOSPHATES, IN THE FORM OF HEAVY GRANULATES</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NIEDERALKALISCHER, AKTIVCHLOR-, SILIKAT-, UND PHOSPHATFREIER MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL IN FORM VON SCHWERGRANULATEN</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>Production of phosphate-free dishwasher rinsing agents containing builders, bleaches, water, possibly non-ionic tensides and other customary components, in which the builders are powdered or liquid <math>\Lambda</math> sodium salts of monomeric or copolymeric (meth)acrylic acids which are premixed with sodium carbonate and sodium bicarbonate, preferably in concentrated form, and agglomeratively granulated with the addition of liquids. The granulate obtained is reduced in a second granulation stage to a uniform grain distribution, dried with agitation in a stream of hot air, sieved and then mixed with bleach and possibly with a bleach activator, bleach stabiliser, perfume, enzymes, non-ionic tensides and other builders.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Herstellung von phosphatfreien Geschirrspülmitteln mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, Bleichmitteln, Wasser, gegebenenfalls nichtionischen Tensiden sowie sonstigen üblichen Bestandteilen, wobei als Gerüstsubstanzen pulverförmige oder flüssige Natriumsalze von monomeren oder copolymeren (Meth)acrylsäuren eingesetzt werden, die mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, vorzugsweise in verdichteter Form, vorgemischt und unter Zugabe von Flüssigkeiten agglomerierend granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung eingestellt, unter Bewegung in einem Warmluftstrom getrocknet, abgesiebt und anschließend mit dem Bleichmittel sowie gegebenenfalls mit einem Bleichaktivator, Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden und weiteren Gerüstsubstanzen vermischt.</p>								

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

"Verfahren zur Herstellung niederalkalischer, aktivchlor-, silikat- und phosphatfreier Maschinengeschirrspülmittel in Form von Schwergranulaten"

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung niederalkalischer, aktivchlor-, silikat- und phosphatfreier maschinell anwendbarer Geschirrspülmittel in Form eines lagerstabilen rieselfähigen staubfreien Granulats mit hohen Schüttdichten - insbesondere im Bereich von etwa 750 bis 1 100 g/l.

Im Zuge des ökologisch bedingten Verzichts auf Phosphate bzw. Polyphosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln werden immer neue diese substituierende Gerüstsubstanzen entwickelt und optimiert. Außerdem ist in Kürze mit einer Kennzeichnungspflicht von Reinigungsmitteln zu rechnen, die den EG-Zubereitungsrichtlinien entsprechen. Danach darf der Anteil an "reizenden" Stoffen wie Alkalicarbonat plus Alkaliperborat plus Tensid 20 Gew.-% vom gesamten Mittel nicht überschreiten. Schließlich werden Mittel gewünscht, die weder als "reizend" oder "ätzend" zu deklarieren sind. Daher sollten sie "reizende" Alkalien möglichst nur in Mengen enthalten, die keine Kennzeichnung erfordern. Dennoch erwartet man von solchen Geschirrspülmitteln eine unvermindert gute Reinigungsleistung.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird als phosphatsubstituierende calciumbindende Gerüstsubstanz pulverförmiges Poly(meth)acrylat mit einem Aktivsubstanzgehalt von etwa 92 - 95 Gew.-% und/oder ein granulares alkalisches Reinigungsadditiv auf Basis von Natriumsalzen von homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren eingesetzt, das Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift 39 37 469 ist. Dieses besteht aus:

- (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
- (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet) und

2

- (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser,  
vorzugsweise aus
- (a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%,
  - (b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%,
  - (c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% und
  - (d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% der vorstehend genannten Verbindungen.

Auf Basis solcher Reinigungsadditive sind schon niederalkalische aktivchlor- und phosphatfreie Maschinengeschirrspülmittel, enthaltend calciumbindende Gerüstsubstanzen, Soda, Wasserglas, feste Perverbindungen, Aktivatoren und Tenside sowie gegebenenfalls sonstige übliche Bestandteile derartiger Mittel, in Form eines lagerstabilen, rieselfähigen, staubfreien Granulats mit für die praktische Anwendung erforderlichen Schüttdichten oberhalb 650 g/l entwickelt worden, die mit wenigstens einem Anteil der flüssigen Komponenten und gewünschtenfalls einem Anteil der feinteiligen Feststoffkomponenten des Maschinengeschirrspülmittels in einer ersten Teilstufe vorgemischt und nachfolgend mit den restlichen Bestandteilen des Maschinengeschirrspülmittels vereinigt worden sind. Sie weisen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1 000 g/l auf und sind Gegenstand der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen P 4110510.9 und P 4137470.3.

Bei den nach P 41 10 510.9 hergestellten Geschirrspülmitteln kann eine Zwischenlagerung zur Folge haben, daß das Feuchtgranulat im Haufwerk zusammenbackt. Dieses Haufwerk zerfällt beim Auflockern nicht vollständig in die ursprüngliche Granulatstruktur, was zu einem größeren mittleren Korndurchmesser und zu einem niedrigeren Schüttgewicht führt. Die vorliegende Erfindung stellt auch diesbezüglich eine vorteilhafte Weiterentwicklung des älteren Verfahrens dar.

Das demgegenüber weiterentwickelte Verfahren zur Herstellung von Geschirrspülmitteln nach der deutschen Patentanmeldung P 4137470.3 betrifft ebenfalls niederalkalische, aktivchlor- und phosphatfreie Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an granularen, alkalischen Reinigungsadditiven gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 39 37 469,

...

weiteren Gerüstsubstanzen wie Silikaten, Bleichmitteln, Wasser und gegebenenfalls schaumarmen nichtionischen Tensiden, Enzymen, Bleichaktivatoren, Duftstoffen und/oder Farbstoffen, wobei man pulverförmiges Poly(meth)acrylat und/oder die genannten granularen, alkalischen Reinigungsadditive mit verdichtetem Natriumcarbonat und weiteren Gerüstsubstanzen vormischt, mit Wasser und gegebenenfalls mit weiteren flüssigen Bestandteilen in an sich bekannter Weise agglomerierend granuliert, das Granulat anschließend mit dem Bleichmittel, sowie gegebenenfalls einem Bleichaktivator, Duftstoff, Enzymen und/oder Farbstoff vermischt, das erhaltene, noch leicht klebrige Granulat mit pulverförmigem Natriumcarbonat bestäubt, und abschließend mit dem Anteil an nichtionischen Tensiden besprüht, wodurch überschüssiges Natriumcarbonat gebunden wird und eine Produktentstaubung erfolgt. Die Zumischung des Natriumcarbonats wiederum verhindert ein schnelles Verbacken der Granulate im Haufwerk. Hierdurch wird die Granulatstruktur auf dem Weg in die Wirbelrinne der Trockenzone erhalten. Durch die Bestäubung mit Natriumcarbonatpulver wird zusätzlich eine Erhöhung des Litergewichtes auf 850 bis 1 000 g erreicht. Eine weitere Erhöhung des Litergewichtes wird erreicht, wenn die Granulation zuerst unter Zugabe von flüssigem Wasserglas und anschließend Wasser bzw. Wasser allein durchgeführt, wenn das im Granulierschritt vorgelegte Natriumcarbonat teilweise hydratisiert oder wenn die Chargengröße erhöht wird. Die nach diesem Verfahren hergestellten Geschirrspülmittel enthalten Silikate. Aufgabe der Erfindung war u.a. die Herstellung silikatfreier Rezepturen.

Es wurde nun gefunden, daß man zu milden niederalkalischen, aktivchlor-, silikat- und phosphatfreien Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen, die Gerüstsubstanzen, Bleichmittel, Wasser, gegebenenfalls nichtionische Tenside und sonstige für solche Mittel übliche Substanzen enthalten, kommt, wenn man als Gerüstsubstanzen Natriumsalze von homo- bzw. copolymeren (Meth-)acrylsäuren mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in einem beliebigen Mischer, beispielsweise in einem Pflugscharmischer, vorlegt und anschließend unter Zugabe von Flüssigkeiten wie Wasser, einem nichtionischen Tensid oder flüssigem Poly(meth)acrylat agglomerierend granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung einstellt, es unter

Bewegung in einem Warmluftstrom trocknet, Fein- und Grobanteile absiebt und anschließend mit dem Bleichmittel sowie gegebenenfalls einem Bleichaktivator, einem Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden, weiteren Gerüstsubstanzen und/oder Farbstoffen vermischt

Da der Alkalicarbonat-Gehalt in die EG-Zubereitungsrichtlinie eingeht, muß die Trocknung so durchgeführt werden, daß der Bicarbonat-Zerfall des Natriumbicarbonat zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lager Eigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80 °C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60 °C erhitzt werden. Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren ist der Zerfall des Natriumbicarbonats bei der späteren Anwendung im Reinigungsverfahren in der Geschirrspülmaschine durchaus erwünscht, denn hierdurch wird die Alkalität der Flotte und somit deren Reinigungsleistung gesteigert. Die in situ-Bildung von Natriumcarbonat (augenreizend und hautreizend) aus Natriumbicarbonat (nicht reizend) entschärft Gefahren für den Verbraucher, z.B. bei nicht bestimmungsgemäßer Benutzung durch Kinder.

Als weitere Gerüstsubstanz kommt insbesondere Natriumcitrat in Betracht. Sie kann bereits in der Granulation zugesetzt, aber auch nach der Trocknungs- und anschließenden Siebklassierungsstufe dem Granulat ebenso zugesetzt werden, wie die weiteren Bestandteile von Geschirrspülmitteln. Hierzu gehören Bleichmittel, gegebenenfalls Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Enzyme, Farb- und Duftstoffe.

Für Rahmenrezepturen so gut wie aller möglichen Bestandteile der erfindungsgemäß hergestellten granularen Reinigungsmittel kommen etwa folgende Bereiche, die sich auf den Aktivsubstanzgehalt in Gewichtsprozent beziehen, in Betracht:

Bestandteile	Bereich	bevorzugter Bereich
Poly(meth)acrylate	5 - 30 %	5 - 15 %
Trinatriumcitratdihydrat	10 - 50 %	20 - 45 %
Alkalicarbonat	2,5 - 20 %	10 - 15 %
Alkalibicarbonat	10 - 60 %	20 - 40 %
Bleichmittel	3 - 15 %	4 - 10 %
Bleichaktivator	0 - 4 %	1 - 2 %
Bleichstabilisator	0 - 4 %	0,5 - 3 %
nichtionisches Tensid	0 - 4 %	0,5 - 3 %
Protease	0 - 2 %	0,1 - 1,5 %
Amylase	0 - 2 %	0,1 - 1,5 %
Lipase	0 - 2 %	0 - 1,5 %
Duftstoff	0 - 1 %	0,1 - 0,5 %
Farbstoff	0 - 2 %	0,1 - 0,5 %
Wasser	3 - 15 %	5 - 10 %
pH-Wert (1 gew.-%ige Lösung)	9,0 - 10,0	9,0 - 9,5 %

Die Einstellung der pH-Werte über das Puffersystem Alkalicarbonat/-bicarbonat auf etwa 9,0 - 10,0 ist von Bedeutung für die Verhinderung von Kalkniederschlägen auf den Maschineninnenräumen oder auf dem Spülgut in Gegenden mit besonders hoher Wasserhärte oder bei nicht funktionsgemäß gebrauchten Enthärteranlagen von Geschirrspülmaschinen.

Die Poly(meth)acrylate können als Pulver, vorzugsweise aber in granulierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Polyacrylaten gehören Alcosperse<sup>®</sup> der Firma Alco: Alcosperse<sup>®</sup> 102, 104, 106, 404, 406); Acrysole<sup>®</sup> der Firma Norsohaas: Acrysole<sup>®</sup> A 1N, LMW 45 N, LMW 10 N, LMW 20 N, SP 02N, Norasole<sup>®</sup> WL1, WL2, WL3, WL4, Degapas<sup>®</sup> der Firma Degussa; Good-Rite<sup>®</sup> K-XP 18 der Firma Goodrich. Auch Copolymere aus Polyacrylsäure und Maleinsäure (Poly(meth)acrylate) können eingesetzt werden, beispielsweise Sokalane<sup>®</sup> der Firma BASF: Sokalan<sup>®</sup> CP 5, CP 7; Acrysole<sup>®</sup> der Firma Norsohaas: Acrysol<sup>®</sup> QR 1014, Alcosperse<sup>®</sup> der Firma Alco: Alcosperse<sup>®</sup> 175; granulares alkalisches Reinigungsadditiv nach DE 39 37 469.

6

Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als Pulver eingesetzt werden. Es hat dann eine durchschnittliche Korngröße von etwa 0,2 mm. Höhere Schüttdichten werden jedoch mit kristallinem Citrat erreicht.

Als Alkalicarbonat wird zweckmäßig wasserfreies Natriumcarbonat beliebiger Qualität eingesetzt, wie z.B. calcinierte Soda oder verdichtete Soda. Unter verdichteter Soda ist körniges calciniertes Natriumcarbonat zu verstehen, das im Handel erhältlich ist (z.B. V-Soda von Matthes & Weber). Das Alkalibicarbonat ist vorzugsweise Natriumbicarbonat. Das Natriumbicarbonat soll vorzugsweise in grober kompakterter Form mit einer Korngröße in der Hauptfraktion zwischen 0,4 bis 1,0 mm eingesetzt werden.

Als Bleichmittel sind seit einiger Zeit vorzugsweise Aktivsauerstoffträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für Haushalts-Geschirrspülmaschinen (HGSM). Dazu gehören in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat sowie Natriumpercarbonat. Wegen der Schüttgewichtssteigerung wird kompaktiertes Natriumperboratmonohydrat bevorzugt. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60 °C, den Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen bevorzugt TAED (Tetraacetyldiamin), PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten zweckdienlich sein.

Als nichtionische Tenside, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste und als Granulierhilfsmittel dienen, werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z.B. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, sowie die zwar

...

schäumenden, aber ökologisch attraktiven C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylpolyglucoside und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglykole mit 3-8 Ethylenoxideinheiten im Molekül mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1-4, diese dann zusammen mit etwa 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertige Reinigungsmittel, an Entschäumungsmitteln wie z.B. Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkoholen und hydrophobierter Kieselsäure. C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1-4 kann eingesetzt werden. Um eine gleichmäßige Verteilung der Alkylpolyglucoside zu gewährleisten, muß zu ihrer Viskositätserniedrigung auf ca. 35 % Aktivsubstanz verdünnt werden. Außerdem sollte eine gebleichte Qualität eingesetzt werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speiserest können als sonstige übliche Bestandteile derartiger Mittel z.B. noch Enzyme wie Proteasen, Amylasen und Lipasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP<sup>®</sup> 140 der Firma Henkel; Opitase<sup>®</sup> -M-440, Optimase<sup>®</sup> -M-330, Opticlean<sup>®</sup> -M-375, Opticlean<sup>®</sup> -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal<sup>®</sup> CX 450.000, Maxapem<sup>®</sup> der Firma Ibis, Savinase<sup>®</sup> 4,0 T 6,0 T 8,0 T der Firma Novo oder Experase<sup>®</sup> T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl<sup>®</sup> 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT<sup>®</sup> der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl<sup>®</sup> P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis, Lipasen wie Lipolase<sup>®</sup> 30 T der Firma NOVO.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen bedeuteten:

AS: Aktivsubstanz

Plurafac<sup>®</sup> LF 403: Alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-polyethylenglykol (< 8 EO)-polypropy-  
lenglykol-(< 8 PO)-ether (BASF)

APG 225: C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Fettalkoholpolyglucosid mit einem Polymerisierungsgrad von  
1-4, gebleicht.

Sokalan<sup>®</sup> CP 5: Poly(meth)acrylat (BASF)

Norasol WL 4: Polyacrylat/Soda-Granulat (Norsohaas)

Beispiel 1:

12,6 kg granulares Reinigungsadditiv gemäß DE 39 37 469 mit ca. 50 % AS,  
21,7 kg kompaktiertes Natriumbicarbonat mit einem Schüttgewicht von 900 -  
1000 g/l und 2,9 kg verdichtete Soda wurden in einem diskontinuierlich  
arbeitenden Pflugscharmischer vorgemischt und unter Zugabe von 2,8 kg H<sub>2</sub>O  
granuliert. Das Feuchtgranulat backte auch nach einer Zwischenlagerung  
kaum zusammen und wurde unter Bewegung in einem Warmluftstrom getrocknet.  
Nach Absieben der Grob- und Feinkornanteile wurde das Granulat durch Mi-  
schen der im folgenden angegebenen Anteile zum Fertigprodukt aufbereitet:

Granulat	60,0 %
Trinatriumcitratdihydrat	30,0 %
Tetraacetyldiamin	2,0 %
Plurafac <sup>®</sup> LF 403	0,9 %
Amylase	0,5 %
Protease	0,5 %
Parfüm	0,6 %
Perboratmonohydrat, Kompaktat	5,5 %

In der Aufbereitung wurde eine Trinatriumcitratdihydratqualität mit einem  
Schüttgewicht von ca. 810 g/l eingesetzt. Das Schüttgewicht des Fertig-  
produkts betrug 920 g/l.

Beispiel 2:

In der Granulation wurde der folgende Ansatz (40 kg) verwendet:

...

Granulares Reinigungsadditiv (wie in Beispiel 1)	32,9 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	50,0 %
Soda, verdichtet	7,6 %
APG 225 (35 %)	6,5 %
Wasser	3,0 %

Nach dem Vormischen der Feststoffe wurde zunächst die wäßrige APG-Lösung und dann das Wasser zudosiert. Ansonsten war die Herstellung des Granulats in diesem und den Beispielen 3 bis 5 identisch mit der nach Beispiel 1. Aufbereitet wurde wie folgt:

Granulat	56,4 %
Trinatriumcitrat	35,0 %
Tetraacetylethylendiamin	2,0 %
Protease	0,5 %
Amylase	0,5 %
Parfüm	0,6 %
Perboratmonohydrat	5,0 %

Das Schüttgewicht des Fertigprodukts betrug 894 g/l.

### Beispiel 3:

Das granulare Reinigungsadditiv wurde in der Granulation teilweise durch Norasol<sup>®</sup> WL 4 der Firma Norsohaas ersetzt:

Norasol <sup>®</sup> WL 4	16,4 %
Granulares Reinigungsadditiv (wie in Beispiel 1)	23,1 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	53,5 %
Wasser	7,0 %

Die Aufbereitung war identisch mit der nach Beispiel 1. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts betrug 890 g/l.

10

Beispiel 4:

Natriumcitrat, das wahlweise feinkörnig oder grob kristallin sein kann, wurde nicht in der Aufbereitung zugemischt, sondern bereits in der Granulation eingesetzt:

Granulares Reinigungsadditiv (wie in Beispiel 1)	20,3 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	31,0 %
Trinatriumcitratdihydrat	35,7 %
Soda, verdichtet	3,2 %
APG 225 (35 %ig)	5,9 %
Wasser	3,9 %

Das Schüttgewicht nach der Aufbereitung betrug 920 g/l:

Granulat	91,4 %
Perboratmonohydrat	5,0 %
Amylase	0,5 %
Protease	0,5 %
Tetraacetyldiamin	2,0 %
Parfüm	0,6 %

Beispiel 5:

Das nichtionische Tensid Plurafac® wurde als Granulierflüssigkeit verwendet:

Granulares Reinigungsadditiv (wie in Beispiel 1)	29,1 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	52,4 %
Soda, verdichtet	9,8 %
Plurafac® LF 403	1,5 %
Wasser	7,2 %

In der Aufbereitung wurde Perborat durch Percarbonat, das stabilisiert sein kann, ersetzt:

...

AA

Granulat	60,5 %
Trinatriumcitratdihydrat	30,0 %
Percarbonat	6,0 %
Tetraacetyldiamin	2,0 %
Amylase	0,5 %
Protease	0,5 %
Parfüm	0,5 %

Das Schüttgewicht des Fertigprodukts betrug 900 g/l.

#### Beispiel 6:

In der Granulation wurde statt des granularen Reinigungsadditivs ein Sokalan<sup>®</sup> CP5 Granulat der Firma BASF eingesetzt:

Sokalan <sup>®</sup> CP5 Granulat	17,5 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	60,0 %
Soda, verdichtet	18,1 %
Wasser	4,4 %

Das Schüttgewicht des Fertigproduktes betrug 890 g/l.

#### Beispiel 7

In der Granulation wurde statt des granularen Reinigungsadditivs ein Sokalan<sup>®</sup> CP5 Granulat der Firma BASF eingesetzt:

Sokalan <sup>®</sup> CP5 Granulat	17,5 %
Natriumbicarbonat, verdichtet	60,0 %
Soda, verdichtet	18,1 %
Wasser	4,4 %

Nach der Wasserzugabe wurde das Feuchtgranulat mit 0,5 - 2 % feinkörniger Soda vermischt und dann gemäß Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Auch die Aufbereitung erfolgte wie in Beispiel 1. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts betrug 940 g/l.

Zum Vergleich mit dem Stand der Technik wurden folgende Versuche durchgeführt:

...

12

Rezeptur I war eine handelsübliche hochalkalische Formulierung mit Metasilikat und Phosphat. Der pH-Wert einer 1 %igen Lösung betrug 12,5.

Rezeptur II war eine niederalkalische Formulierung gemäß DE 41 37 470. Eine 1 %ige Lösung dieses Reinigers hatte einen pH-Wert von 10,5. Reiniger II enthielt anstelle von Metasilikat das schwächer alkalische Carbonat sowie Disilikat.

Rezeptur III war eine schwach alkalische Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem pH-Wert von 9,5 (1 gew.-%ige wäßrige Lösung). Sie enthielt gegenüber dem Stand der Technik große Mengen Na-hydrogencarbonat.

Rezeptur IV war eine noch schwächer alkalische Formulierung gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem pH-Wert von 9,2 (1 gew.-%ige wäßrige Lösung).

In Tabelle I sind die Rezepturen der vier Reiniger aufgeführt, die sich in der Alkalität deutlich unterscheiden.

Tabelle II gibt einen Vergleich der Reinigungsergebnisse der vier Formulierungen wieder. Aus dieser Aufstellung geht hervor, daß überraschenderweise auch der schwachalkalische Reiniger ein gut vertretbares Spülergebnis liefert. Die geringfügige Minderleistung wird durch den hohen ökologischen Wert der Rezeptur bei weitem ausgeglichen.

Tabelle III gibt einen Vergleich der Niederschlagsbildung der vier Reinigungsmittel mit unterschiedlichem pH-Werten in hartem Wasser wieder.

Testbedingungen:

Geschirrspülmaschine Miele G 590

55 °C Universalprogramm

Reinigerdosierung 25 g

Beurteilung: Notenskala von 0-10

0 keine Reinigung

10 optimale Reinigung

3fach Beurteilung durch 4 Testpersonen

...

Bestimmung der Niederschlagsbildung:

Geschirr (Gläser, Porzellangeschirr, Edelstahlbesteck) wird in der Geschirrspülmaschine 10 mal gespült. In die Maschine wird bei jedem Spülgang 50 g Mischanschmutzung (Stärke, Eiweiß) gegeben. Gespült wird in einem 65 °C-Programm unter Hartwasserbedingungen (16 °d). Pro Spülgang werden 20 g Reiniger aus dem Vorratsgefäß im Hauptspülgang dosiert.

Beurteilung:

Nach 10 Spülversuchen wird das Geschirr im "Schwarzen Kasten" beurteilt. Die Notenskala reicht von 0 - 10. 0 bedeutet, daß keine Beläge auf dem Geschirr gefunden wurden. Die Beläge bis Note 5 sind nur im "Schwarzen Kasten" sichtbar. Beläge ab Note 6 sind auch außerhalb, d.h. auch für den Verbraucher sichtbar.

Der Innenraum der Maschine wird nach dem gleichen Notenschema beurteilt wie das Geschirr, so daß zwei Werte erhalten werden.

14

Tabelle I

Rezepturen Inhaltsstoffe Gew.-%	I	II	III	IV
Na-Triphosphat	28,0	-	-	-
Polycarboxylat	-	8,0	10,0	5,0
TNC*2H <sub>2</sub> O	-	30,0	30,0	35,0
Metasilikat	71,0	-	-	-
Disilikat	-	10,0	-	-
Soda	-	40,0	14,0	5,0
Na-Hydrogencarbonat	-	-	36,0	38,0
Na-Perborat-Monohydrat	-	7,0	5,0	10,0
TAED	-	2,0	2,0	4,0
Trichlorisocyanursäure	1,0	-	-	-
Amylase	-	0,5	0,5	1,0
Protease	-	0,5	0,5	1,0
Niotensid	-	2,0	1,0	1,0
pH (1 %ige Lösung)	12,5	10,5	9,5	9,2

Tabelle II

Vergleich der Reinigungsleistung				
Rezepturen Anschmutzung	I Note	II Note	III Note	IV Note
Tee	10,0	9,3	9,0	10,0
Milch	10,0	9,8	8,8	9,3
Hackfleisch	10,0	9,3	8,8	9,0
Pudding	8,3	8,3	7,5	7,8
Fettstift	10,0	10,0	9,5	10,0
Stärke	4,5	7,8	7,3	7,5
Haferflocken	5,5	6,0	5,0	5,5
Durchschnitt	8,3	8,6	8,0	8,4

...

Tabelle III

## Vergleich der Kalkniederschlagsbildung

Rezepturen	I	II	III	IV
<hr/>				
Belagsinhibierung				
Maschineninnenraum	5,5	6,0	3,0	2,5
Geschirr	4,8	6,0	4,0	3,5

---

16

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung niederalkalischer, aktivchlor-, silikat- und phosphatfreier Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, Bleichmitteln, Wasser, gegebenenfalls nichtionischen Tensiden sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gerüstsubstanzen Natriumsalze von mono- bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren, mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in einem beliebigen Mischer vormischt, unter Zugabe von Flüssigkeiten agglomerierend granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung einstellt, es unter Bewegung in einem Warmluftstrom trocknet, Fein- und Grobkornanteile absiebt und anschließend mit dem Bleichmittel sowie gegebenenfalls einem Bleichaktivator, einem Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden, weiteren Gerüstsubstanzen und/oder Farbstoffen vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Natriumsalze von mono- bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren pulverförmiges und/oder flüssiges Poly(meth)acrylat und/oder granulares, alkalisches Reinigungsadditiv gemäß DE 39 37 469 verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem fertigen Granulat als weitere Gerüstsubstanz Natriumcitrat zumischt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natriumcitrat bereits der zu granulierenden Vormischung zufügt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Granulieren als Flüssigkeit Wasser verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Granulieren als Flüssigkeit nichtionische Tenside verwendet.

...

17

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Granulieren flüssige Natriumsalzlösungen von mono- bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Natriumcarbonat verdichtete Soda verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumbicarbonat in verdichteter Form verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumbicarbonat so wählt, daß das Reinigungsmittel in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 9 bis etwa 10 aufweist.
11. Mittel, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
  - 5 - 30 Gew.-% Poly(meth)acrylat
  - 10 - 50 Gew.-% Trinatriumcitratdihydrat
  - 2,5 - 20 Gew.-% Alkalicarbonat
  - 10 - 60 Gew.-% Alkalibicarbonat
  - 3 - 15 Gew.-% Bleichmittel
  - 0 - 4 Gew.-% Bleichaktivator
  - 0 - 4 Gew.-% Bleichstabilisator
  - 0 - 4 Gew.-% nichtionisches Tensid
  - 0 - 2 Gew.-% Protease
  - 0 - 2 Gew.-% Amylase
  - 0 - 2 Gew.-% Lipase
  - 0 - 1 Gew.-% Duftstoff
  - 0 - 1 Gew.-% Farbstoff
  - 3 - 15 Gew.-% Wasser,wobei alle eingesetzten Bestandteile insgesamt 100 Gew.-% ergeben und das in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 9 bis etwa 10 aufweist.

...

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/EP 93/00335

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl.5 C11D11/02, C11D3/37, C11D3/10, C11D3/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl.5 C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A1, 3 937 469 (HENKEL) 16 May 1991 (16.05.91), see the whole document. cited in the application	1,2,8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 April 1993 (21.04.93)		Date of mailing of the international search report 7 May 1993 (07.05.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**ANHANG**

zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

**ANNEX**

to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

**ANNEXE**

au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/EP 93/00335 SAE 69788

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der in obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE A1 3937469	16-05-91	EP A1 432437	19-06-91

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00335

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 11 D 11/02, C 11 D 3/37, C 11 D 3/10, C 11 D 3/20		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 11 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE, A1, 3 937 469 (HENKEL) 16 May 1991 (16.05.91), Gesamt. (in der Beschreibung genannt).  -----	1, 2, 8
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21 April 1993		07.05.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		SEIRAFI e.h.