

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 196 536 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.12.2004 Patentblatt 2004/53

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/33,
C11D 3/22, C11D 7/06

(21) Anmeldenummer: **00982713.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/006495

(22) Anmeldetag: **08.07.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/005930 (25.01.2001 Gazette 2001/04)

(54) **ALKALISCHE, BLOCKFÖRMIGE REINIGUNGSMITTELFORMULIERUNGEN**

ALKALINE, BLOCK-SHAPED CLEANING AGENT FORMULATIONS

COMPOSITIONS DE NETTOYAGE ALCALINES SOUS FORME DE BLOCS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner
Patentanwälte,
An den Gärten 7
51491 Overath (DE)**

(30) Priorität: **17.07.1999 DE 19933607**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.2002 Patentblatt 2002/16

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 203 523 WO-A-92/07929
WO-A-99/33948 US-A- 5 858 117**

(73) Patentinhaber: **Ecolab Inc.
St. Paul, MN 55102-1390 (US)**

(72) Erfinder:
• **STROTHOFF, Werner
D-41372 Niederkrüchten (DE)**
• **UHL, Stephan
40789 Monheim (DE)**
• **TROLL, Winfried
D-40593 Düsseldorf (DE)**
• **KÖHLER, Hans-Peter
D-40789 Monheim (DE)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 1997, no. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 09 188899 A (POLA CHEM IND INC), 22. Juli 1997 (1997-07-22)
- **DATABASE WPI** Week 9302 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-014186 XP002038631 & JP 04 342800 A (LION HYGIENE KK), 30. November 1992 (1992-11-30)

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).

EP 1 196 536 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt alkalische, feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen, die einen Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und einen Alkalitätssponder aus der Gruppe der Alkalimetallverbindungen enthalten, wobei der mengenmäßige Anteil an Kalium-Ionen, bezogen auf den gesamten Anteil an Alkali-Ionen, in der Formulierung geringer als 10 Mol-% ist, sowie deren Verwendung und Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Grundsätzlich sind alkalische, feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise werden sie zur Reinigung im institutionellen Bereich, in Textilwäschereien oder zur allgemeinen Oberflächenreinigung eingesetzt. Derartige Reinigungsmittelformulierungen werden üblicherweise als feste, in Kapseln, Patronen oder sonstige Verpackungen gegossene Blöcke, die etwa 2 bis 20 kg wiegen, in den Markt gebracht. Im Laufe des Herstellprozesses derartiger Reinigungsmittelblöcke wird in der Regel eine wäßrige Mischung, die die einzelnen Komponenten enthält, erhitzt, um eine Schmelze zu bilden. Sobald die Schmelze, evtl. nach Zugabe weiterer Hilfsstoffe, als homogene Mischung vorliegt, wird die Schmelze in eine Gußform abgelassen, abgekühlt und anschließend läßt man die Mischung aushärten. Als Alkalinitätsquellen verwendet man in der Regel Alkalimetallhydroxide und/oder Alkalimetallsilikate oder andere Alkaliverbindungen. Neben der Alkalinitätsquelle ist in derartigen blockförmigen Reinigungsmittelformulierungen auch der Zusatz von Komplexbildnern bekannt. Komplexbildner auf Basis von Aminocarbonsäuren sind für ihre guten komplexbildenden Eigenschaften bekannt. Unter diese Gruppe fallen auch Ethylendiamintetraessigsäure, auch mit der Abkürzung EDTA bekannt, und Nitrilotriessigsäure, bekannt als NTA. In alkalischen, festen, blockförmigen Reinigungsmittelformulierungen führt der Einsatz von Aminocarbonsäure-basierten Komplexbildner jedoch zu dem Nachteil, daß in Abhängigkeit von der Art der vorhandenen Alkalinitätsquellen die Aminocarbonsäure-basierten Komplexbildner sehr schnell mit den Alkalinitätsquellen reagieren können, und die Mischung aushärtet, bevor sie homogenisiert und abgefüllt werden kann. Dieses Problem wurde im Stand der Technik erkannt und gelöst. So offenbart die EP 555 218 B1 eine Reinigungsmittelformulierung, die als alkalisches, blockförmiges, festes Produkt vorliegt und wenigstens einen Anteil einer Alkalinitätsquelle sowie einen Anteil eines Komplexbildners auf Basis von Aminocarbonsäure enthält. Die technische Lehre, die die EP 555 218 B1 zur Lösung des Problems beinhaltet, heißt, daß durch Einstellen der Mol-Verhältnisse von Natrium- zu Kaliumsalzen der Aminocarbonsäuren zwischen 1 : 0,1 und 1 : 12 die gewünschten blockförmigen Reinigungsmittelformulierungen hergestellt und abgefüllt werden können, ohne daß der Herstell- und Abfüllprozeß durch vorzeitiges Aushärten behindert wird. Eine Verschiebung des Verhältnisses zu geringeren Kalium-Anteilen führt dazu, daß Probleme im Herstellprozeß und beim Abfüllen der Mischung aufgrund zu schnellen Aushärtens der Mischung entstehen. Reinigungsmittelformulierungen, die Komplexbildner auf der Basis von Aminopolycarbonsäuren enthalten und nur Natriumhydroxid als Alkalinitätsquelle beinhalten, tendieren dazu, innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Natriumhydroxids fest zu werden, während Reinigungsformulierungen, die nur Kaliumhydroxid beinhalten dahin tendieren, erst nach sehr langer Zeit fest zu werden und häufig unvollständig aushärten. Die Aushärtegeschwindigkeit der Reinigungsmittelformulierung sollte einerseits langsam genug sein, um zu verhindern, daß während des Herstell- und des Abfüllprozesses die Mischung bereits fest wird, andererseits sollten jedoch auch unnötige Verzögerungen im Produktionsprozeß verhindert werden. Eine Aushärtegeschwindigkeit, die zu einem festen, blockförmigen Produkt innerhalb etwa 2 bis 6 Stunden führt, ist ausreichend, um beide angestrebten Ergebnisse zu erzielen.

[0003] Der EP 555 218 B1 ist zu entnehmen, daß es für die Herstellung von festen, gegossenen, blockförmigen Reinigungsmittelformulierungen, die eine Alkalinitätsquelle und einen Komplexbildner auf Aminocarbonsäurebasis enthalten, erforderlich ist, daß mindestens 10 Mol-% und vorzugsweise 50 Mol-% Kaliumhydroxid, bezogen auf die gesamte Molmenge an Natrium- und Kaliumhydroxid, vorliegen.

[0004] Kaliumverbindungen haben jedoch gegenüber den entsprechenden Natriumverbindungen den Nachteil des insgesamt gesehen höheren Molgewichts. Die Folge ist, daß bei Einsatz identischer Gewichtsmengen korrespondierender Kalium- und Natriumverbindungen in den resultierenden Reinigungsmittelformulierungen ein geringerer molarer Anteil an Kaliumverbindung gegenüber der Natriumverbindung vorliegt. Bekanntermaßen spielt in alkalischen Reinigungsmittelformulierungen der Anteil an Hydroxidionen eine wesentliche Rolle. Formuliert man eine Reinigungsmittelformulierung mit Natriumhydroxid und eine zweite, die bezogen auf die Gesamtformulierung identische Gewichtsanteile Kaliumhydroxid enthält, so beinhaltet die Natriumhydroxid-haltige Formulierung einen um ca. 40 % höheren Anteil an reinigungsaktiven Hydroxid-Ionen. Um Reinigungsmittelformulierungen mit identischem Hydroxidgehalt herzustellen, sind somit bei Verwendung von Kaliumhydroxid um ca. 40 % höhere Gewichtsmengen erforderlich, als bei Verwendung von Natriumhydroxid.

Ein weiterer Aspekt ist, daß die Beschaffungskosten für den Rohstoff Kaliumhydroxid um ein Vielfaches höher sind, als die Beschaffungskosten für den Rohstoff Natriumhydroxid.

Aus den genannten Gründen wird bei der Formulierung von alkalischen Reinigungsmitteln wo immer möglich und sinnvoll auf den Einsatz der entsprechenden Kaliumverbindungen verzichtet.

Obwohl es möglich ist, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen, die eine Alkalinitätsquelle und einen Komplex-

bildner auf Aminocarbonsäurebasis enthalten, zur Verfügung zu stellen, weist der Stand der Technik, wie beschrieben, den Nachteil auf, daß es nicht möglich ist, den molaren Anteil an Kaliumverbindungen am gesamten molaren Anteil von Kalium- und Natriumverbindungen unter 10 % zu senken.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, alkalische, feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen zur Verfügung zu stellen, die einen Komplexbildner auf Aminocarbonsäurebasis und einen Alkalitätsspender aus der Gruppe der Alkalimetallverbindungen enthalten, wobei weitestgehend auf den Zusatz von Kaliumverbindungen verzichtet werden soll, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Reinigungsmittelformulierungen und deren Verwendung.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind alkalische, feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen, die

a) einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren in Form derer Alkalisalze, wobei diese vorzugsweise zumindest anteilig und besonders bevorzugt ausschließlich Salze von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) sind, und

b) einen oder mehrere Alkalinitätsspender aus der Gruppe der Alkalimetallverbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkalihydroxide, wobei besonders bevorzugt Natriumhydroxid den Hauptanteil ausmacht, und

c) eine oder mehrere organische Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 4 OH-Gruppen im Molekül enthalten,

wobei der Anteil an Kalium-Ionen, bezogen auf den gesamten Anteil an Alkali-Ionen in der Reinigungsmittelformulierung geringer als 10 Mol %, vorzugsweise kleiner als 5 Mol-%, besonders bevorzugt unter 1 Mol-% ist und im speziellen Fall bei der Formulierung des festen Reinigungsmittels ganz auf den Zusatz von Kaliumverbindungen verzichtet wird. Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet Freiheit von Kalium, daß Kaliumverbindungen nicht bewußt zugesetzt werden.

Unter festen, blockförmigen Reinigungsmittelformulierungen versteht die vorliegende Erfindung in Formen oder Kapseln oder andere Verpackungen gegossene homogenisierte Schmelzen, die beim Abkühlen aushärten und bei Raumtemperatur nicht mehr fließfähig sind.

[0007] In bevorzugter Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen, bezogen auf die gesamte Formulierung, mehr als 15 Gew.-% Alkalisalz von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), besonders bevorzugt mehr als 25 Gew.-% Alkalisalz von EDTA und insbesondere mehr als 35 Gew.-% Alkalisalz von EDTA.

[0008] Es ist weiterhin bevorzugt, daß Natriumhydroxid mehr als 20 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ausmacht.

[0009] In einer bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen liegt der Anteil organischer Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 4 OH-Gruppen im Molekül bei 0,1 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt bei 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, wobei die erfindungsgemäßen Polyhydroxidverbindungen vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der Kohlenhydrate, die besonders bevorzugt aus der Gruppe der Saccharide stammen, und insbesondere ausgewählt sind aus den Monosacchariden, Glucose, Arabinose, Ribulose, Fructose und/oder den davon abgeleiteten Oligo- und/oder Polysacchariden und im speziellen Fall zumindest anteilig Saccharose enthalten, wobei sie im ganz speziellen Fall ausschließlich Saccharose enthalten.

[0010] Die erfindungsgemäße Reinigungsmittelformulierung kann weitere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Carbonate, Sulfate, Silikate, Bleichmittel, Phosphonsäuren, Polycarbonsäuren und weiteren Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften, die nicht aus der Gruppe der Aminoarbonsäuren stammen, enthalten. Die Bleichmittel basieren vorzugsweise auf üblichen Aktivsauerstoffverbindungen wie Percarbonaten oder auf Aktivchlorverbindungen und sind in der Regel gecoatet, um nicht zu zerfallen. Jedoch ist auch der Einsatz spezieller besonders stabiler nicht gecoateter Bleichmittel wie beispielsweise Chloramin T möglich.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist es, die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Herstellung von Reinigungslösungen für die Reinigung von festen Oberflächen, vorzugsweise für die maschinelle oder manuelle Reinigung von Geschirr, für die Reinigung von Membranen oder für die Reinigung von Melkanlagen sowie für die Reinigung von Textilien zu verwenden.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist es, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen zur Verfügung zu stellen, wobei

a) 0 bis 15 Gew.-% Wasser, bezogen auf die herzustellende Formulierung, bei 5 bis 40 °C vorgelegt werden,

b) eine Natriumhydroxidlösung mit einem Anteil von Natriumhydroxid von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, hinzugefügt wird,

c) auf 40 bis 80 °C aufgeheizt wird, und danach in nicht bindender Reihenfolge

d) erwünschtenfalls festes Natriumsalz wie beispielsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat mit einem Anteil von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, zugesetzt wird,

e) festes NaOH in die Lösung mit einem Anteil von NaOH von 15 bis 78,9 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende

Formulierung, eingearbeitet wird,

f) weitere Komponenten und Hilfsstoffe soweit erforderlich beigelegt werden,

g) eine organische Polyhydroxyverbindung mit mehr als 4 OH-Gruppen im Molekül, vorzugsweise Saccharose mit einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, zugegeben und gelöst wird,

h) Alkalisalze von Aminocarbonsäuren mit einem Anteil von 15 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, hinzugegeben werden,

die Bestandteile miteinander vermischt werden und das vorliegende homogenisierte Produkt in Formen gefüllt und wenn gewünscht abgekühlt wird.

[0013] Die optimale Reihenfolge des Herstellprozesses kann durch den Fachmann ermittelt werden.

[0014] Die Abfüllformen für die erfindungsgemäßen Reinigungsformulierungen können entsprechende Kapseln, Patronen sowie sonstige Behälter oder Verpackungen sein. Der Abkühlvorgang findet vorzugsweise in Kühltürmen statt. Der gesamte Herstellprozeß wird vorzugsweise so geführt, daß die Viskosität des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels nach einstündiger Rührzeit nach dem Mischen der Komponenten noch unter 10.000 mPas liegt, gemessen mit einem Brookfield-Viscosimeter, Spindel 6, bei 50 Umdrehungen pro Minute und 63 °C.

Beispiele:

[0015] In einem Vergleichsversuch wurde durch Messen der Viskosität des Produktes untersucht, inwiefern die Realisierbarkeit von erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierung möglich ist.

Beispiel 1:

[0016]

	Gew.-%	Bestandteil
1	33,00	Natronlauge 50 %
2	7,50	Saccharose
3	0,50	Paraffin-Entschäumer
4	21,00	NaOH Mikroprills
5	1,00	Tensid-Gemisch aus Fettalkoholethoxylat und Phosphorsäureester
6	3,00	NaCl
7	34,00	Trilon B Pulver (87 % EDTA)
	100	

Herstellung:

[0017]

Schritt	Temperatur
Natronlauge vorlegen	40 °C
aufheizen	
Saccharose zugeben und lösen	ca. 77 °C
NaCl einarbeiten	77 °C +2 °C
3 min nachrühren	
Entschäumer einarbeiten	77 °C +- 2°C
20 min nachrühren	
Tensid-Gemisch zugeben	77 °C +- 2 °C
20 min nachrühren	

EP 1 196 536 B1

(fortgesetzt)

Schritt	Temperatur
Trilon B Pulver einarbeiten	77 °C +- 2 °C
15 min nachrühren	
NaOH Prills einarbeiten	77 °C +-2 °C
10 min nachrühren	
20 min nachrühren	
Homogenisiertes Produkt in Kapseln füllen	77 °C +- 2 °C
im Kühltunnel abkühlen	

[0018] Um einen Eindruck über die Aushärtengeschwindigkeit zu erhalten, wurde eine Stunde, nachdem alle Komponenten zugegeben waren, eine weitere Stunde nachgerührt. Die Viskosität des Produktes beträgt dann 7.500 mPas (Brookfield, Spindel 6, 50 U/min, 63 °C).

Beispiel 2:

[0019]

	Gew.-%	Bestandteil
1	44,00	Natronlauge 50 %
2	3,0	Glycerin
3	0,5	Paraffin-Entschäumer
4	21,5	NaOH Mikroprills
5	1,0	Tensid-Gemisch aus Fettalkoholethoxylat und Phosphorsäureester
6	30	Trilon B Pulver (87 % EDTA)
	100	

Herstellung:

[0020]

Schritt	Temperatur
Natronlauge vorlegen	40 °C
aufheizen	
Glycerin zugeben und lösen	ca. 77 °C
NaCl einarbeiten	77 °C +-2 °C
5 min nachrühren	
Entschäumer einarbeiten	77 °C +- 2°C
5 min nachrühren	
Tensid-Gemisch zugeben	77 °C +- 2 °C
20 min nachrühren	
Trilon B Pulver einarbeiten	77 °C +- 2 °C
15 min nachrühren	
NaOH Prills einarbeiten	77 °C +-2 °C

(fortgesetzt)

Schritt	Temperatur
15 min nachrühren	
Das Produkt wird nach etwa 15 Minuten fest und es gelingt nicht, das Produkt in Kapseln abzufüllen	
Der Abkühlvorgang entfällt	

Ergebnis:

[0021] Das Produkt härtet zu schnell aus. Die Formulierung ist nicht geeignet, um feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen zu ermöglichen.

[0022] Aus dem Vergleichsversuch wird deutlich, daß das erfindungsgemäße Beispiel 1 die an die Erfindung gestellte Aufgabe löst, während das Vergleichsbeispiel 2 innerhalb weniger Minuten aushärtet und deshalb nicht verfügbar gemacht werden kann.

Patentansprüche

1. Alkalische, feste, blockförmige Reinigungsmittelformulierungen, die

- a) einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren in Form derer Alkalisalze und
- b) einen oder mehrere Alkalitätssponder aus der Gruppe der Alkalimetallverbindungen und
- c) eine oder mehrere organische Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 4 OH-Gruppen im Molekül enthalten,

wobei der mengenmäßige Anteil an Kalium-Ionen, bezogen auf den gesamten Anteil an Alkali-Ionen, in der Formulierung geringer als 10 Mol-% ist.

2. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an Kalium-Ionen kleiner als 5 Mol-% Kalium-Ionen, bezogen auf den gesamten Anteil an Alkali-Ionen, in der Formulierung ist.

3. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Formulierung frei von Kalium ist.

4. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren zumindest anteilig das Alkalisalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) vorliegt.

5. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komplexbildner aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren ausschließlich das Alkalisalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) vorliegt.

6. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** mehr als 15 Gew.-% Alkalisalz von EDTA, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.

7. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** mehr als 25 Gew.-% Alkalisalz von EDTA, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.

8. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** mehr als 35 Gew.-% Alkalisalz von EDTA, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.

9. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Hauptalkalitträger NaOH ist.

10. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil von NaOH größer als 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, ist.

11. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil organische Polyhydroxyverbindungen mit mindestens 4 OH-Gruppen im Molekül bei 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, liegt.

12. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyhydroxyverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Kohlenhydrate.

13. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kohlenhydrate ausgewählt sind aus der Gruppe der Saccharide.

14. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Saccharide ausgewählt sind aus den Monosacchariden Glucose, Arabinose, Ribulose, Fructose und/oder den davon abgeleiteten Oligo- und/oder Polysacchariden.

15. Reinigungsmittelformulierungen nach anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Polyhydroxyverbindung zumindest anteilig Saccharose enthalten ist.

16. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Polyhydroxyverbindung ausschließlich Saccharose enthalten ist.

17. Reinigungsmittelformulierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Formulierung zusätzlich mindestens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Karbonate, Sulfate, Silikate, Bleichmittel, Phosphonsäuren, Polycarbonsäuren enthält.

18. Verwendung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer Reinigungslösung für die Reinigung von festen Oberflächen.

19. Verwendung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer Reinigungslösung für die maschinelle Geschirr-Reinigung.

20. Verwendung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer Reinigungslösung für die Reinigung von Membranen.

21. Verwendung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer Reinigungslösung für die Reinigung von Melkanlagen.

22. Verwendung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung einer Reinigungslösung für die Reinigung von Textilien.

23. Verfahren zur Herstellung einer Reinigungsmittelformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei

a) 0 bis 15 Gew.-% Wasser, bezogen auf die herzustellende Formulierung, bei 5 bis 40 °C vorgelegt werden,

b) eine NaOH-Lösung mit einem Anteil von NaOH von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, hinzugefügt wird,

c) auf 40 bis 80 °C aufgeheizt wird, und danach in nicht bindender Reihenfolge

d) erwünschtenfalls festes Natriumsalz, wie beispielsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, mit einem Anteil von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, zugesetzt wird,

e) festes NaOH in die Lösung mit einem Anteil von NaOH von 15 bis 78,9 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, eingearbeitet wird,

f) weitere Komponenten und Hilfsstoffe soweit erforderlich beigelegt werden,

g) eine organische Polyhydroxyverbindung mit mehr als 4 OH-Gruppen im Molekül, vorzugsweise Saccharose mit einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, zugegeben und gelöst wird.

h) Aminocarbonsäuren oder deren Alkalisalze mit einem Anteil von 15 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die herzustellende Formulierung, hinzugegeben wird,

die Bestandteile miteinander vermischt werden und das vorliegende homogenisierte Produkt in Formen gefüllt und wenn gewünscht abgekühlt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Viskosität nach einstündiger Rührzeit nach dem Mischen der Komponenten gemäß Anspruch 22 noch unter 10.000 mPas liegt.

Claims

1. Alkaline, solid, block-shaped cleaning agent formulations including

- a) one or more complexing agents from the group of aminocarboxylic acids in the form of their alkali salts,
- b) one or more alkalinity sources from the group of alkali metal compounds, and
- c) one or more organic polyhydroxy compounds having at least 4 OH groups in the molecule,

the quantitative proportion of potassium ions in the formulation being less than 10 mole-%, relative to the total amount of alkali ions.

2. The cleaning agent formulations according to claim 1, **characterized in that** the amount of potassium ions in the formulation is less than 5 mole-%, relative to the total amount of alkali ions.

3. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the formulation is free of potassium.

4. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** an alkali salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) at least in proportion is present as complexing agent from the group of aminocarboxylic acids.

5. The cleaning agent formulations according to claim 4, **characterized in that** the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) alkali salt alone is present as complexing agent from the group of aminocarboxylic acids.

6. The cleaning agent formulations according to any of claims 4 or 5, **characterized in that** the formulations include more than 15 wt.-% of EDTA alkali salt, relative to the overall formulation.

7. The cleaning agent formulations according to any of claims 4 or 5, **characterized in that** the formulations include more than 25 wt.-% of EDTA alkali salt, relative to the overall formulation.

8. The cleaning agent formulations according to any of claims 4 or 5, **characterized in that** the formulations include more than 35 wt.-% of EDTA alkali salt, relative to the overall formulation.

9. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** the major alkali carrier is NaOH.

10. The cleaning agent formulations according to claim 9, **characterized in that** the amount of NaOH is higher than 20 wt.-%, relative to the overall formulation.

11. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** the amount of organic polyhydroxy compounds having at least 4 OH groups in the molecule is 0.1 to 10 wt.-%, relative to the overall formulation.

12. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 to 11, **characterized in that** the polyhydroxy compounds are selected from the group of carbohydrates.

13. The cleaning agent formulations according to claim 12, **characterized in that** the carbohydrates are selected from the group of saccharides.

14. The cleaning agent formulations according to claim 13, **characterized in that** the saccharides are selected from the monosaccharides glucose, arabinose, ribulose, fructose and/or oligo- and/or polysaccharides derived therefrom.

15. The cleaning agent formulations according to claim 14, **characterized in that** saccharose at least in proportion is

included as polyhydroxy compound.

16. The cleaning agent formulations according to claim 15, **characterized in that** saccharose alone is included as polyhydroxy compound.

17. The cleaning agent formulations according to any of claims 1 to 16, **characterized in that** the formulation additionally includes at least one component selected from the group of surfactants, carbonates, sulfates, silicates, bleaching agents, phosphonic acids, polycarboxylic acids.

18. Use of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17 in the production of a cleaning solution for cleaning hard surfaces.

19. Use of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17 in the production of a cleaning solution for machine dish-washing.

20. Use of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17 in the production of a cleaning solution for cleaning membranes.

21. Use of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17 in the production of a cleaning solution for cleaning milking equipment.

22. Use of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17 in the production of a cleaning solution for cleaning textile goods.

23. A process for the production of a cleaning agent formulation according to any of claims 1 to 17, in which process

a) from 0 to 15 wt.-% of water, relative to the formulation to be produced, are supplied at 5 to 40°C,

b) an NaOH solution including NaOH in an amount of from 5 to 30 wt.-%, relative to the formulation to be produced, is added,

c) heating at 40 to 80°C is effected and thereafter, in a not binding order,

d) a solid sodium salt, such as sodium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, in an amount of from 1 to 5 wt.-%, relative to the formulation to be produced, is added, if desired,

e) solid NaOH is incorporated in the solution, using an amount of NaOH of from 15 to 78.9 wt.-%, relative to the formulation to be produced,

f) further components and auxiliaries are added, if required,

g) an organic polyhydroxy compound having more than 4 OH groups in the molecule, preferably saccharose, is added in an amount of from 0.1 to 10 wt.-%, relative to the formulation to be produced, and is dissolved,

h) aminocarboxylic acids or their alkali salts are added in amounts of from 15 to 70 wt.-%, relative to the formulation to be produced,

the components are mixed, and the resulting homogenized product is filled in molds, and cooled, if desired.

24. The process according to claim 23, **characterized in that** the viscosity after mixing the components according to claim 22 and after a one hour stirring period is still below 10,000 mPa·s.

Revendications

1. Formulations d'agents de nettoyage alcalins, solides, en forme de blocs qui contiennent

a) un ou plusieurs agents complexants du groupe des acides aminocarboxyliques sous la forme de leurs sels alcalins et

b) un ou plusieurs donneurs d'alcalinité du groupe des composés de métaux alcalins et

c) un ou plusieurs composés polyhydroxy organiques comportant au moins 4 groupes OH dans la molécule,

la fraction quantitative d'ions de potassium, par rapport à la fraction totale d'ions d'alcali, étant inférieure à 10 % en moles dans la formulation.

2. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 1,
caractérisées en ce que
la fraction d'ions de potassium, dans la formulation, est inférieure à 5 % en moles d'ions de potassium, par rapport à la fraction totale d'ions d'alcali.
3. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2,
caractérisées en ce que
la formulation est exempte de potassium.
4. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3,
caractérisées en ce que
le sel alcalin de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est présent, du moins proportionnellement, en tant qu'agent complexant du groupe des acides aminocarboxyliques.
5. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 4,
caractérisées en ce que
le sel alcalin de l'acide éthylènediaminetétraacétique (ETDA) est exclusivement présent en tant qu'agent complexant du groupe des acides aminocarboxyliques.
6. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5,
caractérisées en ce qu'
elles contiennent plus de 15 % en poids de sel alcalin d'EDTA, par rapport à la formulation totale.
7. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5,
caractérisées en ce qu'
elles contiennent plus de 25 % en poids de sel alcalin d'EDTA, par rapport à la formulation totale.
8. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5,
caractérisées en ce qu'
elles contiennent plus de 35 % en poids de sel alcalin d'EDTA, par rapport à la formulation totale.
9. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
caractérisées en ce que
le support alcalin principal est du NaOH.
10. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 9,
caractérisées en ce que
la fraction de NaOH est supérieure à 20 % en poids par rapport à la formulation totale.
11. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
caractérisées en ce que
la fraction de composés polyhydroxy organiques comportant au moins 4 groupes OH dans la molécule est de l'ordre de 0,1 à 10 % en poids par rapport à la formulation totale.
12. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,
caractérisées en ce que
les composés polyhydroxy sont choisis dans le groupe des hydrates de carbone.
13. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 12,
caractérisées en ce que
les hydrates de carbone sont choisis dans le groupe des saccharides.
14. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 13,
caractérisées en ce que
les saccharides sont choisis parmi les monosaccharides glucose, arabinose, ribulose, fructose et/ou les oligosaccharides et/ou polysaccharides qui en sont tirés.
15. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 14,

caractérisées en ce qu'

elles contiennent du saccharose au moins en partie en tant que composé polyhydroxy.

16. Formulations d'agents de nettoyage selon la revendication 15,

caractérisées en ce qu'

elles contiennent exclusivement du saccharose en tant que composé polyhydroxy.

17. Formulations d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 16,

caractérisées en ce que

la formulation contient en plus au moins un composant choisi dans le groupe des tensioactifs, des carbonates, des sulfates, des silicates, des agents de blanchiment, des acides phosphoniques, des acides polycarboxyliques.

18. Utilisation d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer une solution détergente pour le nettoyage de surfaces solides.

19. Utilisation d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer une solution détergente pour le nettoyage mécanique de vaisselle.

20. Utilisation d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer une solution détergente pour le nettoyage de membranes.

21. Utilisation d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer une solution détergente pour le nettoyage d'installations de traite.

22. Utilisation d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer une solution détergente pour le nettoyage de textiles.

23. Procédé de fabrication d'une formulation d'agents de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel

a) on place 0 à 15 % en poids d'eau, par rapport à la formulation à fabriquer, à une température de 5 à 40°C,

b) on ajoute une solution de NaOH comportant une fraction de NaOH de 5 à 30 % en poids par rapport à la formulation à fabriquer,

c) on chauffe à une température de 40 à 80°C, puis, dans un ordre non obligatoire

d) si on le souhaite, on ajoute un sel de sodium solide comme, par exemple, du chlorure de sodium, du sulfate de sodium, du carbonate de sodium, avec une fraction de 1 à 5 % en poids par rapport à la formulation à fabriquer,

e) on incorpore, dans la solution, du NaOH solide avec une fraction de NaOH de 15 à 78,9 % en poids par rapport à la formulation à fabriquer,

f) on ajoute, si nécessaire, d'autres composants et agents auxiliaires,

g) on ajoute et on dissout un composé polyhydroxy organique comportant plus de 4 groupes OH dans la molécule, de préférence du saccharose comportant une fraction de 0,1 à 10 % en poids par rapport à la formulation à fabriquer,

h) on ajoute des acides aminocarboxyliques ou leurs sels alcalins dans une fraction de 15 à 70 % en poids par rapport à la formulation à fabriquer,

on mélange ensemble les constituants et on verse le produit homogénéisé présent dans des moules et on refroidit si on le souhaite.

24. Procédé selon la revendication 23,

caractérisé en ce que

la viscosité est encore inférieure à 10.000 mPas après avoir agité pendant une heure après le mélange des composants selon la revendication 22.