

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 768 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(51) Int Cl.7: **C11D 3/28**, C11D 3/18,
C11D 3/10, C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **97113068.7**

(22) Anmeldetag: **30.07.1997**

(54) **Granulare Komponente für den Einsatz in Maschinengeschirrspülmitteln (MGSM) und Verfahren zu deren Herstellung**

Granular components for automatic dishwashing compositions, and method of making them

Constituants granulaires pour compositions pour lave-vaisselle automatique, et procédé pour leur préparation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FI FR IT SE

(30) Priorität: **07.08.1996 DE 19631787**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Holderbaum, Thomas, Dr.
40789 Monheim (DE)**

- **Härer, Jürgen Dr.
40593 Düsseldorf (DE)**
- **Beaujean, Hans-Josef, Dr.
41539 Dormagen (DE)**
- **Kurth, Oliver
40721 Hilden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 032 236 EP-A- 0 634 478
EP-A- 0 682 105 EP-A- 0 690 122
WO-A-93/04153 WO-A-94/26860
WO-A-95/01416 WO-A-95/10588

EP 0 826 768 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

[0001] Die Anmeldung betrifft granulare Komponenten für den Einsatz in MGSM und Verfahren zu dessen Herstellung

[0002] Granulare Reinigungsmittel für MGSM sind bekannt, weil sie gut dosierbar schütt- und rieselfähig, lagerstabil und optisch ansprechend für den Verbraucher sind.

[0003] Benzotriazol ist eine Korrosionsschutzkomponente, die in aktivsauerstoffhaltigen Reinigern heute weit verbreitet ist. Die chemische Stabilität in diesen Systemen ist aber nur bedingt gegeben, da Benzotriazol von Oxidationsmitteln leicht abgebaut wird. Dabei entstehen vor allem bei längerer Lagerung z.B. gelb gefärbte und unangenehm riechende Oxidationsprodukte, die zur Verfärbung des Reinigers, dem Verlust der Korrosionsschutzwirkung und zur mangelnden Akzeptanz des Produktes beim Verbraucher führen.

[0004] Aus der britischen Patentschrift GB 1 400 444 (Unilever) sind Granulate bekannt, die einen organischen extrudierbaren Feststoff gleichmäßig dispergiert enthalten, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Korrosionsinhibitoren, wie der Benzotriazole, der Bismethylenbenzotriazole, der ethoxylierten Phosphatester, der Oxime und der Hydroxamate und die zur Einarbeitung in Waschmittelpulverzusammensetzung geeignet sind. Wichtig dabei ist, daß der extrudierbare Feststoff so gewählt ist, daß das Granulat in 20°C warmen Wasser innerhalb 10 Minuten, bevorzugt innerhalb 2 Minuten aufgelöst wird. Das beschriebene Verfahren beansprucht alle "geeigneten" Prozesse, die Arbeit auf die Mixtur des organischen extrudierbaren Feststoffs ausüben. Beispielhaft genannt für solche geeigneten Prozesse sind Mahlen, Pelletieren, Extrudieren, Stampfen und Pressen. Die Patentschrift deutet an, daß es durch die Verwendung von organischen Feststoffen in der Regel in Waschmitteln, die die erfindungsgemäßen Granulate enthalten, nicht zur Segregation von verschiedenartigen Teilchen kommen wird.

[0005] Die WO 95/01416 (Procter & Gamble) beschreibt eine Bleichzusammensetzung, die für das maschinelle Geschirrspülen geeignet ist, die eine Sauerstoffbleichmittel, Paraffinöl und eine Benzotriazolkomponente enthält, wobei die Gesamtkomponente zum Einsatz in Waschmitteln gedacht ist. Die Komponenten können als Pulver, Granulate, Pasten, Flüssigkeiten, Gele, Tabletten vorliegen, wobei granulare Zubereitungsformen bevorzugt sind. Dichten von mindestens 650 g/l oder üblicherweise mindestens 700 g/l und bevorzugt zwischen 800 und 1200 g/l sowie Teilchengrößen, die so verteilt sind, daß nicht mehr als 5% der Partikel größer als 1,4 mm im Durchmesser und nicht mehr als 5% der Partikel weniger als 0,15 mm im Durchmesser betragen, sind bevorzugt. In der Anmeldung werden mehrere Verfahren beschrieben, diese Granulate zu erhalten. Ein bevorzugter Prozeß zur Herstellung der Verbindung beinhaltet das Vormischen von Paraffinöl und einem Dispersionsmittel, wobei dieses Vorgemisch auf den Rest der Zusammensetzung aufgesprüht wird. Das Dispersionsmittel ist vorteilhafterweise nichtionisches Tensid. Aber auch eine Methode des Aufsprühens von Paraffinöl und Dispersionsmittel auf das Bleichmittel, mit der damit verbundenen Reduzierung der Lösegeschwindigkeit des Bleichmittels in Wasser, dem sogenannten "coaten", ist bevorzugt, wobei die gecoateten Bleichpartikel danach in einem Trockenmischprozess mit dem Rest der Zusammensetzung vermischt wird. Ebenfalls beschrieben ist die Kompaktierung des Bleichmittels bevor man es mit den restlichen Inhaltsstoffen der Zusammensetzung trocken vermischt. Es gibt keine Anweisung wie Benzotriazol homogen in eine gut rieselfähige Geschirrspülmittelkomponente eingearbeitet werden soll.

[0006] Die Patentschrift US 4 321 166 (Procter & Gamble) beschreibt builderfreie, flüssige Waschmittelsysteme, die als Korrosionsinhibitor eine Mischung aus aromatischen Triazolen und oligomeren olefinischen Fettsäuren enthalten. Das Antikorrosionsmittel soll hierbei die Verfärbung der metallenen Waschkörbe in automatischen Waschmaschinen und die Verfärbung von Fasern, die in Kontakt mit den Waschkörben kommen, verhindern. In der Schrift ist kein Hinweis darauf gegeben, wie organische redoxaktive Substanzen homogen in Bleichmittelkomponenten eingearbeitet werden können, und wie Silberschutz durch diese Komponenten erreicht werden kann.

[0007] Keine der oben genannten Patentschriften zeigt aber, wie eine Benzotriazol enthaltende granulare gut rieselförmige Komponente herstellbar ist. Das Problem liegt u.a. darin, daß Benzotriazol enthaltende Mischungen, die nach den üblichen Methoden der Granulation, wie zum Beispiel der Verwendung von Flüssigkeiten zum Kornaufbau, hergestellt werden, schlecht zu verarbeiten sind, da das Gemisch zum Verbacken neigt und daher schlecht rieselfähig ist. Die physikalische Eigenschaft der Rieselfähigkeit der Komponente sollte über einen langen Zeitraum stabil gehalten werden. Aber auch die chemische Stabilität von Benzotriazol enthaltenden Komponenten kann mit den Erkenntnissen der obigen Schriften nicht gelöst werden. Diese Eigenschaft wird um so wichtiger vor dem Hintergrund der Einarbeitung dieser Komponenten in Maschinengeschirrspülmittel. Hier sind die Eigenschaften der physikalischen und chemischen Stabilität der granularen Komponenten besonders wünschenswert. Besonders Benzotriazol soll bei Anwesenheit von oxidativ wirksamen Komponenten stabil bleiben, damit es noch als Silberschutzmittel wirksam sein kann.

[0008] Aufgabe war ein gut rieselfähiges, lagerstabiles, homogenes Granulat verfügbar zu machen, welches eine Schmelzbare organische redoxaktive Substanz, z.B. Benzotriazol enthält und als Silberschutz für das maschinelle Geschirrspülen geeignet ist. Das im Granulat enthaltende Benzotriazol sollte gegen oxidativen Angriff geschützt werden.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine granulare rieselförmige Komponente beinhaltend einen bei

einer Temperatur oberhalb 50 °C schmelzbaren Feststoff (I) aus der Gruppe organischen redoxaktiven Substanzen, bevorzugt aus der Gruppe der Benzotriazole und einen bei dessen Schmelztemperatur festen Bestandsanteil (II) ausgewählt aus der Gruppe der in Geschirrspülmitteln üblichen Builderkomponenten und eine oder mehrere weitere Bestandteile aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische und ein oder mehrere weitere Bestandteile aus der Gruppe umfassend die polaren organischen Lösungsmittel und die Tenside enthält, wobei das Verhältnis zwischen Feststoff (I) und Feststoff (II) zwischen 1 zu 100 und 2 zu 1, bevorzugt zwischen 1 zu 70 und 3 zu 2 und besonders bevorzugt zwischen 1 zu 50 und 2 zu 3 liegt und die Komponente eine Teilchengröße zwischen 0,01 und 2 Millimetern, bevorzugt 0,05 und 1,8 Millimetern und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1,6 Millimetern aufweist.

[0010] In den erfindungsgemäßen Komponenten können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Für die erfindungsgemäßen Komponenten werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Soda und/oder Bicarbonat und/oder Alkalitriphosphosphate und/oder Disilikat und/oder Metasilikat eingesetzt.

[0011] Die erfindungsgemäßen granularen Komponenten beinhalten zwischen 0,001 Gew.-% und 50 Gew.-% bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-% Benzotriazolverbindungen. Der Fachmann versteht unter Benzotriazolverbindungen alle chemischen Derivate des Benzotriazolgerüsts. Derivate des Benzotriazols, im Sinne der vorliegenden Erfindung, sind vor allen Dingen die am aromatischen Ring ganz oder teilweise substituierten Verbindungen, wobei geeignete Substituenten lineare oder verzweigte Alkylketten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sein können. Aber auch OH, SH, Vinyl- oder Halogengruppen sind denkbar. Besonders die in der britischen Patentschrift GB 1 065 995 genannten Benzotriazolderivate sind geeignet, aber auch die in der britischen Patentschrift GB 1 226 100 beschriebenen 4, 5, 6, 7, Tetrahydrobenzotriazole können Verwendung finden. Ebenfalls geeignet sind Derivate des Bisbenzotriazols, wie sie unter anderem in der britischen Schrift GB 1 180 437 beschrieben sind.

[0012] Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Mittel, bei denen das Verhältnis zwischen Feststoff (I) und Feststoff (II) zwischen 1 zu 70 und 3 zu 2 und besonders bevorzugt zwischen 1 zu 50 und 2 zu 3 liegt.

[0013] Ein wichtiger Parameter für die vorliegenden Mittel ist die Teilchengröße der Komponente, die zwischen 0,01 und 2 Millimetern, bevorzugt 0,05 und 1,8 Millimetern und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1,6 Millimetern liegen sollte.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser granularen rieselförmigen Komponente als Silberschutzmittel in maschinellen Geschirrspülmitteln.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung granularer rieselförmiger Komponenten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den oberhalb 50 °C schmelzenden Feststoff (I) in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel (III) bei erhöhter Temperatur auf den Feststoff (II) aufsprüht.

[0016] Dabei kann kontinuierlich oder im Batch-Verfahren gearbeitet werden. Der grobkörnige Feststoff (II), bevorzugt grobkörniges Natriumcitrat und/oder grobkörnige Soda und/oder grobkörniges Natriumbicarbonat wird in einem handelsüblichen Mischer, bevorzugt einem Pflugscharmischer, unter möglichst geringem Energieeintrag und auf eine Weise, die den Abrieb des Kornes minimiert, beispielsweise ohne den Einsatz eines Messerkranzes, innerhalb kurzer Zeit, bevorzugt zwischen 1 und 5 Minuten, besonders bevorzugt 3 Minuten bei einer Düstemperatur von oberhalb 100 °C, bevorzugt oberhalb 105 °C besonders bevorzugt zwischen 110 und 120 °C mit dem organischen Feststoff (I) in flüssiger Form bedüst, und gegebenenfalls abgekühlt oder auch abkühlen gelassen. Darüberhinaus können noch weitere bei der Waschmittelgranulation übliche Schritte, wie etwa Coaten, Imprägnieren, Zumischen von Fließverbessern, Trocknen, Extrudieren, u.ä. zur Einstellung der Pulvereigenschaften durchgeführt werden. Besonders geeignet ist dabei die Zumischung von Fließverbessern.

[0017] Der Stoff (I) wird in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel (III), bevorzugt in polaren organischen Flüssigkeiten, besonders bevorzugt in Konzentrationen von mehr als 30 Gew.-% eingesetzt. Dieses Lösungsmittel (III) wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglycol, Propylenglykol, Aceton, Methyl ethylketon, Polyethylenglycolen und Polypropylenglycolen.

[0018] Ebenfalls bevorzugt als Lösungsmittel ist aber auch die Gruppe der Tenside, wobei die nichtionischen Tenside besonders bevorzugt werden. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Tenside aus der Gruppe der Alkylpolyglycoside, der Fettalkoholethoxylate bzw. -propoxylate und deren Ester.

[0019] Einen besonders positiven Effekt hat ein abschließendes Besprühen der nach obigem Verfahren hergestellten granularen Komponenten mit Kohlenwasserstoffen oder einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit einem Schmelzpunkt zwischen 30 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 30 und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 45 °C und 65 °C bei erhöhter Temperatur. Bevorzugt verwendet werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vor allem makrokristalline Paraffine mit Schmelzpunkten zwischen 40 °C und 60 °C, mikrokristalline Paraffine mit Schmelzpunkten zwischen 60 °C

und 75°C und Gemische zwischen makro- und mikrokristallinen Paraffinen mit Schmelzpunkten von z.B. zwischen 45°C und 65°C. Aber auch andere Kohlenwasserstoffe und Gemische von Kohlenwasserstoffen können eingesetzt werden.

[0020] Nach einem möglichen Abkühlungsschritt kann noch mit weiterem Feststoff (II) aus der Gruppe der Buildersubstanzen versetzt werden, wodurch eine gut rieselfähige granulare Komponente entsteht, die sich sehr gut in Geschirrspülmittel einarbeiten läßt und lagerstabile Reinigungsmittel mit gutem Silberschutz ergibt. Darüberhinaus können noch weitere bei der Waschmittelgranulation übliche Schritte, wie etwa Coaten, Imprägnieren, Zumischen von Fließverbesserern, Trocknen, Extrudieren, u.ä. zur Einstellung der Pulvereigenschaften durchgeführt werden.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Geschirrspülmittel, enthaltend eine granulare Komponente, bevorzugt in Mengen zwischen 1 und 40 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung, wobei das Geschirrspülmittel auch weitere in Geschirrspülmitteln übliche Komponenten, wie Buildersubstanzen, Bleichmittel, Tenside, Korrosionsschutzmittel, Polymere, andere Silberschutzmittel, Entschäumer, Parfum- und Duftstoffe und andere enthalten kann.

[0022] In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate eingesetzt.

[0023] Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

[0024] Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylthyldiamin TAED, Tetraacetylmethyldiamin TAMD und Tetraacetylhexyldiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA. Für die vorliegende Erfindung haben sich Bleichaktivatorenanteile zwischen 1 und 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung bewährt.

[0025] Erfindungsgemäß können dem Reinigungsmittel zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderen Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optima-se®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo.

[0026] Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Termamyl® 60 T, und Termamyl® 90 T und Duramyl® der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades aber auch andere Enzyme können angewendet werden.

[0027] Auch Tenside können dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zugesetzt werden, wobei besonders die nichtionischen Tenside, wie Alkylpolyglycoside, ethoxylierte Fettalkohole und Glucamide bevorzugt sind.

[0028] Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

[0029] Der Fachmann versteht allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole. In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hoche-thoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

[0030] Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines

Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808 beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C₆ bis C₁₂ im Fettsäurerest.

[0031] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine weitere Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben, wie sie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben sind. Man findet in Reiniger-formulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Beispiele:

Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Komponente:

[0032] 27.9 kg grobkörnige Soda wurde in einem Lödige-Pflugscharmischer vorgelegt, ohne den Einsatz des Messerkranzes innerhalb 3 Minuten bei einer Schmelztemperatur von 110 und 120 °C mit 2.1 kg Benzotriazol bedüst, wobei nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur eine gut rieselfähige granulare Komponente entstand.

[0033] Diese Komponente wurde in Mengen bis zu 6 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel in einem oder mehreren nachfolgenden Mischschritten mit weiteren Rezepturbestandteilen zu einem Geschirrspülmittel für das maschinelle Geschirrspülen vermischt. Dies bestand z. B. aus 25 g Natriumcitrat, 25 g Natriumcarbonat, 10 g Natriumperborat, 4 g Tetraethylendiamintetraessigsäure, 3,5 g Enzymen (wie Amylase, Protease und Lipase) und 2 g nichtionischen Tensiden (wie Alkylpolyglycosiden und ethoxylierten Fettalkoholen).

[0034] Die erfindungsgemäßen Komponenten lassen sich sehr gut in Geschirrspülmittel einarbeiten und ergeben lagerstabile Reinigungsmittel mit gutem Silberschutz. In Tabelle (I) sind die Zusammensetzungen der verwendeten Granulate angegeben.

Inhaltstoffe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Benzotriazol	7	7	5	5	5	10	4,5
Soda	93	83	82	82	82	73	85
Tensid	-	-	5	-	2,5	7	-
Polyethylenglycol	-	-	-	5	2,5	-	6,5
Paraffin	-	10	8	8	8	10	4

[0035] Tenside: z.B. Dehydol® LS4 (Niotensid: Kokosalkohol-4EO), Dehypon® LS54 (Niotensid: Kokosalkohol-5EO4PO), Plurafac® LF 403 (Niotensid C11-C13, 4EO-3PO),

[0036] Polyethylenglycole: Es wurden verschiedene Molekulargewichte eingesetzt, z. B. 1500.

[0037] Paraffine: Es wurden bevorzugt makrokristalline Paraffine mit Schmelzpunkten zwischen 40 °C und 60 °C und mikrokristalline Paraffine mit Schmelzpunkten zwischen 60 °C und 75 °C, sowie Gemische aus makrokristallinen und mikrokristallinen Paraffinen mit Schmelzpunkten zwischen 45 °C und 65 °C eingesetzt.

[0038] Die Komponenten I - VII hatten eine Teilchengröße zwischen 0,1 und 1,6 Millimetern.

[0039] Die Komponenten I bis VII wurden mit Percarbonat/TAED bzw. Perborat/TAED und den üblichen Reinigerbestandteilen (Citrat/Phosphat, Alkaliträger, Enzyme) aufgemischt. Das Pulvergemisch wird auf Kristallisierschalen ausgebreitet und vier Tage offen bei 30 °C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Finden dabei oxidative Prozesse und Zersetzung des Benzotriazols statt, so ist das Pulver gelb gefärbt und hat einen unangenehmen Geruch nach Knoblauch bzw. Mandelöl.

[0040] Die Mischungen wurden von mehreren Fachleuten auf dem Gebiet des maschinellen Geschirrspülens visuell und olfaktorisch untersucht. Die Ergebnisse des Lagertests sind in Tabelle (II) zusammengefaßt.

Inhaltstoffe	I	II	III	IV	V	VI	VII
Oxidative Gelbfärbung	stark	gering	keine	keine	keine	keine	keine
Oxidative Geruchsveränderung	stark	gering	keine	keine	keine	keine	keine
Akzeptabel gemäß vorliegender Erfindung	nein	nein	ja	ja	ja	ja	ja

Patentansprüche

1. Granulare rieselförmige Komponente beinhaltend

- einen bei einer Temperatur oberhalb 50°C schmelzbaren Feststoff (I) aus der Gruppe organischen redoxaktiven Substanzen, bevorzugt aus der Gruppe der Benzotriazole und
- einen bei dessen Schmelztemperatur festen Bestandsanteil (II) ausgewählt aus der Gruppe der in Geschirrspülmitteln üblichen Builderkomponenten und
- einen oder mehrere weitere Bestandteile aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische und
- einen oder mehrere weitere Bestandteile aus der Gruppe bestehend aus den polaren organischen Lösungsmitteln und die Tenside enthält,

wobei das Verhältnis zwischen Feststoff (I) und Feststoff (II) zwischen 1 zu 100 und 2 zu 1, bevorzugt zwischen 1 zu 70 und 3 zu 2 und besonders bevorzugt zwischen 1 zu 50 und 2 zu 3 liegt und die Komponente eine Teilchengröße zwischen 0,01 und 2 Millimetern, bevorzugt 0,05 und 1,8 Millimetern und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1,6 Millimetern aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** noch weitere in Geschirrspülmitteln übliche Inhaltstoffe enthalten sind.

3. Verwendung einer granularen rieselförmigen Komponente gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als Silberschutzmittel in maschinellen Geschirrspülmitteln.

4. Verfahren zur Herstellung granularer rieselförmiger Komponenten, **dadurch gekennzeichnet, daß** man einen oberhalb 50 °C schmelzenden Feststoff (I) aus der Gruppe organischen redoxaktiven Substanzen, bevorzugt aus der Gruppe der Benzotriazole, in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel (III), bevorzugt in polaren organischen Flüssigkeiten, besonders bevorzugt in Konzentrationen von mehr als 30 Gew.-% bei erhöhter Temperatur auf einen Feststoff (II) ausgewählt aus der Gruppe der in Geschirrspülmitteln üblichen Buildersubstanzen aufsprüht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** gegebenenfalls noch weitere bei der Waschmittelgranulation übliche Schritte, wie etwa Coaten, Imprägnieren, Zumischen von Fließverbesserern, Trocknen, Extrudieren, u.ä. zur Einstellung der Pulvereigenschaften durchgeführt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Lösungsmittel (III) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, Methyl-ethylketon und Polyethylenglycolen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Lösungsmittel (III) ausgewählt ist aus der Gruppe der Tenside, bevorzugt der nichtionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt der Alkylpolyglycoside, Fettalkoholetherethoxylate, bzw. -propoxylate und deren Estern.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente in einem nachfolgenden Schritt mit einer Substanz oder mehreren Substanzen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe mit einem Schmelzpunkt zwischen 30 bis 120°C, bevorzugt zwischen 40-80°C, besprüht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente abschließend durch Zumischen von Fließverbessererem aus der Gruppe der Feststoffe (II) konfektioniert wird und gegebenenfalls noch weitere bei der Waschmittelgranulation übliche Schritte, wie etwa Coaten, Imprägnieren, Zumischen von Fließverbessererem,

Trocknen, Extrudieren, u.ä. zur Einstellung der Pulvereigenschaften durchgerührt werden.

10. Geschirrspülmittel **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine granulare Komponente gemäß Ansprüchen 1 bis 2 und/oder eine Komponente erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 4 bis 9, bevorzugt in Mengen zwischen 1 und 40 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung enthält.

11. Geschirrspülmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** auch weitere in Geschirrspülmitteln übliche Komponenten, wie Buildersubstanzen, Bleichmittel, Tenside, Korrosionsschutzmittel, Polymere, andere Silber-schutzmittel, Entschäumer, Parfum- und Duftstoffe und andere enthalten sind.

Claims

1. A granular free-flowing component comprising

- a solid (I) melting at a temperature above 50°C from the group of organic redox-active substances, preferably from the group of benzotriazoles, and
- a constituent (II) solid at that melting temperature selected from the group of builder components typically encountered in dishwashing detergents and
- one or more other constituents from the group of hydrocarbons or mixtures thereof and
- one or more other constituents from the group consisting of polar organic solvents and surfactants,

the ratio between solid (I) and solid (II) being between 1:100 and 2:1, preferably between 1:70 and 3:2 and more preferably between 1:50 and 2:3 and the component having a particle size of 0.01 to 2 mm, preferably 0.05 to 1.8 mm and more preferably 0.1 to 1.6 mm.

2. A component as claimed in claim 1, **characterized in that** other ingredients typical of dishwashing detergents are present.

3. The use of the granular free-flowing component claimed in claims 1 and 2 as a silver protector in dishwasher detergents.

4. A process for the production of granular free-flowing components, **characterized in that** a solid (I) melting at a temperature above 50°C from the group of organic redox-active substances, preferably from the group of benzotriazoles, in the form of a solution in an organic solvent (III), preferably in polar organic liquids, more preferably in concentrations of more than 30% by weight, is sprayed at elevated temperature onto a solid (II) selected from builders typically encountered in dishwashing detergents.

5. A process as claimed in claim 4, **characterized in that** other steps typical of the granulation of detergents, for example coating, impregnation, addition of flow promoters, drying, extrusion and the like, are optionally carried out to adjust the powder properties.

6. A process as claimed in claim 4 or 5, **characterized in that** the solvent (III) is selected from the group consisting of methanol, ethanol, isopropanol, ethylene glycol, propylene glycol, acetone, methyl ethyl ketone and polyethylene glycols.

7. A process as claimed in claim 4 or 5, **characterized in that** the solvent (III) is selected from the group of surfactants, preferably nonionic surfactants and most preferably alkyl polyglycosides, fatty alcohol ether ethoxylates or propoxylates and esters thereof.

8. A process as claimed in any of claims 4 to 7, **characterized in that** the component is sprayed in a following step with a substance or several substances selected from the group of hydrocarbons with a melting point of 30 to 120°C and preferably 40 to 80°C.

9. A process as claimed in claim 8, **characterized in that**, finally, the component is made up by incorporation of flow promoters from the group of solids (II) and other steps typical of the granulation of detergents, for example coating, impregnation, addition of flow promoters, drying, extrusion and the like, are optionally carried out to adjust the powder properties.

10. A dishwashing detergent, **characterized in that** it contains the granular component claimed in claims 1 and 2 and/or a component obtainable by the process claimed in any of claims 4 to 9, preferably in quantities of 1 to 40% by weight, based on the mixture as a whole.

11. A dishwashing detergent as claimed in claim 10, **characterized in that** other components typical of dishwashing detergents, such as builders, bleaching agents, surfactants, corrosion inhibitors, polymers, other silver protectors, defoamers, perfumes and dyes and others, are present.

Revendications

1. Constituant granulaire fluide renfermant

- une matière solide fusible à une température supérieure à 50 °C (I), appartenant au groupe des substances organiques possédant un pouvoir redox, de préférence au groupe des benzotriazols et
- une matière solide résistant à cette température de fusion (II), sélectionnée parmi le groupe des constituants adjuvants usuels des produits pour lave-vaisselle, ainsi que
- un ou plusieurs autres ingrédients appartenant au groupe des hydrocarbures ou des mélanges de ceux-ci et
- un ou plusieurs autres ingrédients appartenant au groupe comprenant les solvants organiques polaires et les tensioactifs,

la matière solide (I) et la matière solide (II) étant entre elles dans un rapport compris entre 1 à 100 et 2 à 1, de préférence entre 1 à 70 et 3 à 2 et avec une préférence particulière, entre 1 à 50 et 2 à 3, et le constituant présentant une taille de particule comprise entre 0,01 et 2 millimètres, de préférence entre 0,05 et 1,8 millimètre et avec une préférence particulière, entre 0,1 et 1,6 millimètre.

2. Constituant selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** renferme encore d'autres ingrédients usuels des produits pour le lavage de la vaisselle.

3. Utilisation d'un constituant granulaire fluide selon les revendications 1 et 2 comme agent de protection de l'argent dans les lave-vaisselle.

4. Procédé de préparation de constituants granulaires fluides, **caractérisé en ce que** l'on pulvérise une matière solide fusible au-delà de 50 °C (I), appartenant au groupe des substances organiques possédant un pouvoir redox, de préférence au groupe des benzotriazols, sous la forme d'une solution dans un solvant organique (III), de préférence dans des liquides organiques polaires, avec une préférence particulière à des concentrations supérieures à 30 % en poids, à température accrue sur une matière solide (II), sélectionnée parmi le groupe des constituants adjuvants usuels des produits pour lave-vaisselle.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'on peut encore accomplir le cas échéant d'autres étapes usuelles dans la granulation des détersifs, telles qu'enduction, imprégnation, adjonction par mélangeage d'améliorants de fluidité, séchage et extrusion, notamment pour ajuster les caractéristiques de la poudre.

6. Procédé selon une des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** le solvant (III) est sélectionné parmi le groupe constitué des composés suivants: méthanol, éthanol, isopropanol, éthylèneglycol, propylèneglycol, acétone, méthyléthylcétone et polyéthylèneglycols.

7. Procédé selon une des revendications 4 ou 5, **caractérisé en ce que** le solvant (III) est sélectionné parmi le groupe constitué des composés du groupe des tensioactifs, de préférence des surfactifs non ioniques et avec une préférence particulière des alkylpolyglycosides, des étheréthoxylates ou des étherpropoxylates d'alcools gras et des esters de ceux-ci

8. Procédé selon une des revendications 4 à 7, **caractérisé en ce que** le constituant est, dans une étape ultérieure, soumis à une pulvérisation par une ou par plusieurs substances sélectionnées parmi le groupe des hydrocarbures présentant un point de fusion compris entre 30 et 120 °C, de préférence entre 40 et 80 °C.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le constituant est finalement préparé par adjonction-mélange d'améliorants de fluidité appartenant au groupe des matières solides (II), et que d'autres étapes usuelles

dans la granulation des détersifs telles qu'enduction, imprégnation, adjonction par mélangeage d'améliorants de solubilité, séchage et extrusion, notamment pour ajuster les caractéristiques de la poudre, sont encore accomplies le cas échéant.

- 5 **10.** Produit pour le lavage de la vaisselle **caractérisé en qu'il** renferme un constituant granulaire selon les revendications 1 à 2 et/ou un constituant obtainable selon un des procédés des revendications 4 à 9, de préférence en proportions comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport à la totalité du mélange.
- 10 **11.** Produit pour le lavage de la vaisselle selon la revendication 10, **caractérisé en qu'il** renferme encore d'autres constituants usuels des produits pour le lavage de la vaisselle, tels que des substances adjuvantes, des agents de blanchiment, des tensioactifs, des agents anticorrosifs, des polymères, d'autres agents de protection de l'argent, des antimousse, des parfums, des matières odoriférantes et d'autres ingrédients encore.

15

20

25

30

35

40

45

50

55