

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 80108195.1

51 Int. Cl.³: **C 11 D 3/395**
C 11 D 3/28, C 11 D 3/08

22 Anmeldetag: 24.12.80

30 Priorität: 12.01.80 DE 3000981
01.03.80 DE 3007998

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.07.81 Patentblatt 81:29

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

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Kaufmann, Jochen, Dr.**
Wiesbadener Strasse 3
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Am Falder 95
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: **Schumann, Klaus, Dr.**
Matthias-Claudius-Strasse 2
D-4006 Erkrath 1(DE)

72 Erfinder: **Rings, Friedel**
Ulrich-v.-Hassel-Strasse 12
D-4019 Monheim 2(DE)

54 **Geschirreinigungsmittel.**

57 **Maschinell anwendbares Geschirreinigungsmittel mit**
einem hohen Mengengehalt an Alkalimetallhydroxiden mit
möglichst kleiner Oberfläche und einem Gehalt an feingranu-
lierter reinsten Trichlorisocyanursäure.

EP 0 032 236 A1

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6050/6167 EP

"Geschirreinigungsmittel"

5 Die Anmeldung betrifft alkalische, aktivchlorhaltige granulierten, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel.

Zum maschinellen Reinigen von stark verschmutztem Geschirr, insbesondere auf dem gewerblichen Sektor, werden
10 üblicherweise alkalische Reinigungsmittel verwendet, die im wesentlichen aus Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallcarbonaten und/oder Alkalimetallhydroxiden, aktivchlorhaltigen Verbindungen und gegebenenfalls nichtionischen Tensiden bestehen. Je höher dabei
15 der Aktivchlorgehalt der Reinigungsmittel ist, desto besser ist die Fleckenreinigung beispielsweise bei Teerückständen, und je höher der Alkalimetallhydroxidgehalt ist, desto besser ist die Reinigungswirkung, insbesondere bei Geschirr mit angebrannten Speiseresten.

20

Die Herstellung der Reinigungsmittel erfolgt im allgemeinen durch trockenes Vermischen der einzelnen pulver- oder teilchenförmigen Bestandteile, etwa in rotierenden Trommeln, unter Bildung des gewünschten Mischprodukts, wobei
25 etwaige flüssige Bestandteile wie beispielsweise nichtionische Tenside und/oder Wasserglas als solche, als Gemisch oder in wäßriger Lösung durch Aufsprühen auf die bewegten pulver- oder teilchenförmigen Bestandteile oder Bestandteilsgruppen zugefügt werden, wodurch eine Granu-
30 lation erfolgt. Die aktivchlorhaltigen Verbindungen wer-

den in der Regel zum Schluß hinzugefügt. Man strebt in jedem Falle ein Endprodukt von freifließender pulver- bis granulatförmiger Beschaffenheit an, das bei normaler Lagerung nicht zusammenbackt und in bezug auf seine Bestandteile lagerstabil ist. Dies gilt insbesondere bezüglich der aktivchlorhaltigen Verbindung.

Als aktivchlorhaltige Verbindungen in pulverförmigen oder granulierten Geschirrspülmitteln haben sich polychlorierte Cyanursäuren und ihre Salze besonders bewährt. Wegen des höchsten Gehaltes an aktivem Chlor stößt die Trichlorisocyanursäure immer wieder auf großes Interesse. Nachteilig ist jedoch ihre geringe Löslichkeit in Wasser ebenso wie ihre geringe Lagerbeständigkeit.

15

Es ist auch bekannt, daß Pulver- und Granulatgemische besonders mit steigendem Gehalt an aktivchlorhaltigen Verbindungen und Alkalimetallhydroxiden bei der Lagerung immer labiler werden. Unter ungünstigen Lagerungsbedingungen, beispielsweise bei erhöhter Temperatur und/oder Zutritt von Feuchtigkeit zu den Packungen, können eine exotherme Selbstzersetzung des Chlorträgers sowie Reaktionen mit anderen Bestandteilen der Reinigungsmittel erfolgen. Diese Selbstzersetzung ist um so unangenehmer, als sie noch Wochen nach der Produktion auftreten kann. Das nach der Selbstzersetzung verbleibende Reinigungsmittel ist weitestgehend wertlos, da es zusammengebacken ist und kaum noch Aktivchlor enthält. Darüber hinaus stellt diese mögliche Selbstzersetzung natürlich ein unerwünschtes Sicherheitsrisiko bei der Lagerung und Handhabung dar.

Zur Stabilisierung von Geschirreinigungsmitteln mit einem Gehalt an aktivchlorhaltigen Verbindungen und

...

Alkalimetallhydroxiden hat man in der US-PS 3 166 513 empfohlen, als aktivchlorhaltigen Bestandteil Kaliumdichlorisocyanurat in granulierter Form mit kritischer Teilchengröße einzusetzen. Kaliumdichlorisocyanurat gilt 5 gegenüber dem Natriumdichlorisocyanurat als beständiger, und die Granulatform soll eine weitere Stabilisierung bewirken. Der Mengengehalt an Kaliumdichlorisocyanurat geht bei diesen Mitteln mit einem Gehalt an bis zu 30 Gewichtsprozent an Alkalimetallhydroxiden nicht über 5 10 Gewichtsprozent hinaus.

Kaliumdichlorisocyanurat ist jedoch erheblich teurer als die entsprechende Natriumverbindung. Somit besitzt die Lehre dieser Patentschrift nur theoretisches Interesse. 15 Außerdem wird in der DE-OS 16 17 095 hierzu angegeben, daß trotz einer gewissen Verbesserung in bezug auf die Lagerstabilität dieser Mittel immer noch nicht vertretbare Verluste an verfügbarem Chlor auftreten, und es werden daher Rezepturen genannt, die beliebig granuliertes 20 Natriumdichlorisocyanurat in Gegenwart von nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln und Ätzalkalien enthalten und die stabiler sein sollen als Reinigungsmittel mit einem Gehalt an granulierten Kaliumdichlorisocyanuraten. Aber auch hier beträgt der Mengenanteil an Natriumdichlorisocyanurat maximal vorzugsweise 5 Gewichtsprozent. 25

Eine weitere Erhöhung der Stabilität soll gemäß der DE-OS 23 58 249 erzielt werden, wenn man das wasserfreie Natriumdichlorisocyanurat durch sein Dihydrat ersetzt. Sein 30 Anteil kann auf 10 Gewichtsprozent gesteigert werden. Allerdings enthalten die damit hergestellten Geschirreinigungsmittel keine freien Alkalimetallhydroxide mehr und halten einem technischen Vergleich damit nicht mehr stand.

...

Aus der US-PS 2 607 738 ist auch bereits bekannt, alkalische Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Trichlorisocyanursäure herzustellen, die ebenfalls lagerstabil sein sollen. Aber auch diese Mittel enthalten kein Alkalimetallhydroxid. Das ist verständlich, denn es ist beispielsweise aus "Soap, Cosmetics, Chemical Specialities", August 1974, Seiten 46 bis 55, insbesondere Seite 48, Tabelle 3 bekannt, daß Trichlorisocyanursäure in Gegenwart von schuppenförmigem Natriumhydroxid als alkalische Verbindung am stärksten zersetzt wird, was allerdings für Kalium- und Natriumdichlorisocyanurat dort ebenfalls angegeben wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Einsatz von Trichlorisocyanursäure durch Mitverwendung von Stabilisierungsmitteln wie etwa trockenen Trialkalisalzen der Cyanursäure beziehungsweise einem Gemisch aus äquivalenten Mengen von Cyanursäure und Alkalihydroxid (DE-AS 11 67 473) oder Natriumacetat (DE-OS 23 40 910) zu ermöglichen. In beiden Fällen enthalten die Mittel jedoch unerwünschte Ballaststoffe wie Cyanursäure und Natriumacetat. Der praktische Einsatz von Trichlorisocyanursäure in Geschirreinigungsmitteln mit einem hohen Gehalt an Alkalimetallhydroxiden hat sich daher nicht durchsetzen können, obgleich diese Substanz den höchsten Aktivchlorgehalt besitzt und dadurch immer wieder zur Anwendung reizte.

Es war daher völlig überraschend, als erfindungsgemäß gefunden wurde, daß durch den Einsatz besonders von hohen Mengen an granulierter Trichlorisocyanursäure mit bestimmter Teilchengröße und hohem Reinheitsgrad bei gleichzeitigem Einsatz von hohen Mengen an Alkalimetallhydroxiden, insbesondere in Form fester, grob gekörnter

...

oder fast kugelförmiger Prills mit ebenfalls bestimmter Teilchengröße, eine Selbstzersetzung der resultierenden Reinigungsmittel praktisch vollständig verhindert wird. Dies ist um so erstaunlicher, als die Kombination großer 5 Mengen solcher Alkalimetallhydroxide mit handelsüblichen granulierten Monoalkalisalzen der Trichlorisocyanursäure nicht zu ausreichend stabilen Produktformulierungen führt. Sogar ein in der DE-AS 16 17 088 vorgeschlagener stabilisierender Zusatz von Paraffinölen ist praktisch 10 überflüssig geworden, sofern er nicht aus anderen Gründen wünschenswert erscheint.

Die Befürchtungen, daß Trichlorisocyanursäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser für den Einsatz in Geschirrr- 15 reinigungsmitteln ungeeignet ist, erwiesen sich bei dem hohen Alkalimetallhydroxidanteil der erfindungsgemäßen Mittel als unbegründet, da er die Löslichkeit stark beschleunigt.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher alkalische, aktivchlorhaltige granulierten, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallhydroxiden und gegebenenfalls nichtionischen Tensiden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 1 bis 30, 25 vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5 bis 15 Gewichtsprozent an feinteiliger Trichlorisocyanursäure in Granulat- oder Prillform mit möglichst kleiner Oberfläche und einem laser-raman-spektroskopisch ermittelten Reinheitsgrad $\geq 99\%$ und 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gewichtsprozent an granuliertem Alkalimetallhydroxid mit 30 möglichst kleiner Oberfläche enthalten.

...

Die erfindungsgemäß eingesetzte feinteilige Trichlorisocyanursäure besaß im wesentlichen folgendes Kornspektrum:

1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	mm
1,3	47,5	50,8	0,3	0,1	-	Gew.-%,

- 5 das mittels eines Sieb-Satzes nach DIN 4188 bestimmt wurde. Damit wurden Granulate eingesetzt, deren Teilchen zu mehr als 90, vorzugsweise zu mehr als 95 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% durch ein Sieb mit der lichten Maschenweite von 1,6 mm hindurchgingen und zu
- 10 mehr als 90, vorzugsweise zu mehr als 95 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 99 Gew.-% von einem Sieb mit der lichten Maschenweite von 0,2 mm zurückgehalten wurden. Man kann jedoch auch Trichlorisocyanursäuren einsetzen, deren Teilchen zu mehr als 98 Gew.-% von einem Sieb mit
- 15 der lichten Maschenweite von 0,4 mm zurückgehalten werden, wobei die gesamte Korngrößenverteilung so zu bemessen ist, daß gleichzeitig vorzugsweise mehr als 55 Gew.-% der Teilchen von einem Sieb mit der lichten Maschenweite von 0,8 mm zurückgehalten werden.

20

Der Reinheitsgrad der Trichlorisocyanursäure wurde durch Anwendung der Laser-Raman-Spektroskopie mit einem Raman-spektrometer, Modell 82 der Firma Cary, und folgenden Meßbedingungen ermittelt:

- 25 Erregerwellenlänge 647,1 nm (Krypton Laser)

Leistung 200 mW

Spektrale Spaltbreite 4 cm^{-1}

Empfindlichkeit $200 \text{ counts sec}^{-1}$ full scale (100).

- Unter den genannten Meßbedingungen wurden neben den typi-
- 30 schen Banden der Trichlorisocyanursäure Nebenbanden von Verunreinigungen bei ca. 600, 1060, 1310 und 1680 cm^{-1} in einer Intensität von 20 bis 40 Skalenteilen beobachtet.

Bei einer geänderten Empfindlichkeit von $5000 \text{ count sec}^{-1}$ für full scale-Ausschlag betrug die Intensi-

...

tät der durch Verunreinigungen vorhandenen Banden ≥ 1 % der Intensität der Hauptbanden der Trichlorisocyanursäure. Daraus resultiert ein Reinheitsgrad der wasserfreien Trichlorisocyanursäure von ≥ 99 %. Trichlorisocyanursäuren mit einem Reinheitsgrad von $\geq 97,5$ % erwiesen sich als für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmitteln ungeeignet.

Die Beschaffenheit der Alkalimetallhydroxide ist von untergeordneter Bedeutung. Besonders gute, zuverlässige und eindeutige Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn sie als granulierten Alkalimetallhydroxide mit möglichst kleiner, also möglichst kugelförmiger Oberfläche eingesetzt werden. So werden Kalium- und bevorzugt Natriumhydroxid eingesetzt, und zwar als Grobkorn oder bevorzugt als sogenannte Prills. Dabei weist das Grobkorn im wesentlichen folgende Korngrößenverteilung auf:

	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	mm
20	19	32,2	23,5	16,0	8,8	0,5	Gew.-%,

das heißt, mehr als 70, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% aller Teilchen passieren ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 1,6 mm und weniger als 10 Gew.-% aller Teilchen passieren ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,2 mm (Sieb-Satz nach DIN 4188).

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Prills haben im wesentlichen folgende Korngrößenverteilung:

30

	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05	mm
	63,1	36,3	0,5	0,1	-	-	Gew.-%,

das heißt, die Teilchen sind so groß, daß sie praktisch ein Sieb mit 0,2 mm lichter Maschenweite (Sieb-Satz DIN 4189) nicht mehr passieren.

Die gesamte Korngrößenverteilung $>0,2$ mm wird in der Hauptsache durch die übrigen pulver- beziehungsweise granulatformigen Bestandteile der jeweiligen Rezepturen bestimmt. Zur Vermeidung von Entmischungserscheinungen innerhalb der Produkte ist es vorteilhaft, größere Differenzen der Korngrößen bei den einzelnen Bestandteilen zu vermeiden.

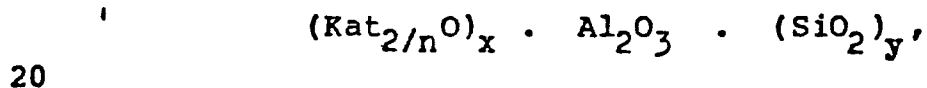
Die erfindungsgemäßen Mittel weisen folgende Rahmenrezeptur auf:

- 1 - 30, vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5 - 15 Gewichtsprozent feinteilige Trichlorisocyanursäure mit möglichst kleiner Oberfläche und einem laser-raman-spektroskopisch ermittelten Reinheitsgrad ≥ 99 %,
 - 15
- 10 - 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gewichtsprozent feingranulierte Alkalimetallhydroxide mit möglichst kleiner Oberfläche,
 - 20
- 5 - 60, vorzugsweise 20 bis 45 Gewichtsprozent Gerüstsubstanzen,
- 25 5 - 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gewichtsprozent Alkalimetallsilikate,
- 5 - 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gewichtsprozent Alkalimetallcarbonate sowie
 - 30
- 0 - 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent nichtionische Tenside.

...

Als Gerüstsubstanzen können bevorzugt handelsübliche Alkalimetallpolyphosphate mit einem Molverhältnis von Na_2O oder K_2O zu P_2O_5 wie etwa 1 : 1 bis 2 : 1 verwendet werden. Hierzu zählen Natriumtripolyphosphat, das aus
5 Kostengründen bevorzugt eingesetzt wird, Natriumhexameta-
phosphat und Natriumpyrophosphat sowie die entsprechenden
Kaliumpolyphosphate. Im Falle der Polyphosphate ist die
Teilchengröße von keiner besonderen Bedeutung. Man kann
daher die im Handel erhältlichen Produkte verwenden, wo-
10 bei ihrem Hydratwassergehalt eine untergeordnete Bedeu-
tung zukommt.

Die Polyphosphate können zum Zwecke der Verminderung der
durch sie bewirkten Gewässereutrophierung auch teilweise
15 durch ebenfalls die Calciumhärte des Wassers bindende
synthetisch hergestellte wasserunlösliche, gebundenes
Wasser enthaltende Alumosilikate der allgemeinen Formel



in der Kat ein gegen Calcium austauschbares Kation der
Wertigkeit n, vorzugsweise Natrium, x eine Zahl von 0,7
bis 1,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,3 und y eine Zahl von 0,8
bis 6, vorzugsweise von 1,3 bis 4 bedeuten, die ein Cal-
25 ciumbindevermögen von 50 bis 200, vorzugsweise 100 bis
200 mg CaO/g wasserfreier anorganischer Aktivsubstanz
aufweist, ersetzt werden. Derartige Verbindungen sind
beispielsweise unter der Bezeichnung SASIL[®] von der Firma
Henkel KGaA, Düsseldorf bekannt. Sie können bis zu 60,
30 vorzugsweise 25 bis 50 % der Gerüstsubstanzen ausmachen.

...

Das Calciumbindevermögen der Aluminiumsilikate wurde in folgender Weise bestimmt:

1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg CaO/l = 30°
 5 dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-
 wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminium-
 silikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspen-
 sion 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 22 °C
 (± 2 °C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminium-
 10 silikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates.
 Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg
 $\text{CaO}/\text{g AS}$ nach der Formel: $(30 - x) \cdot 10$.

Bestimmt man das Calciumbindevermögen bei höheren Tempe-
 15 raturen, zum Beispiel bei 60 °C, so findet man durchweg
 bessere Werte als bei 22 °C. Dieser Umstand zeichnet die
 Aluminiumsilikate gegenüber den meisten der bisher zur
 Verwendung in Waschmitteln vorgeschlagenen löslichen
 Komplexbildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen
 20 besonderen technischen Fortschritt dar.

Die verwendeten Alkalimetallsilikate wirken in erster
 Linie als Korrosionsinhibitoren für die Metallteile der
 Geschirrspülmaschinen. Als lösliche Alkalimetallsilikate
 25 werden bevorzugt Natrium- oder Kaliummetasilikate verwen-
 det, bei denen das Verhältnis von Alkalioxid : Silicium-
 dioxid etwa 1 : 0,5 bis 3,5 beträgt. Bevorzugt werden
 die wasserfreien Silikate eingesetzt. Auch Disilikate
 mit einem Verhältnis von Alkalioxid : Siliciumdioxid wie
 30 1 : 2 sind für den Einsatz in den erfindungsgemäßen
 Reinigungsmitteln geeignet.

...

Bei den Alkalimetallcarbonaten kommen in erster Linie Natrium- und Kaliumcarbonat in hydratwasserfreier Form in Betracht. Die Carbonate dienen dabei vorwiegend als Füllmittel. Sie können gegebenenfalls auch teilweise oder
5 ganz durch entsprechende Sulfate ersetzt werden.

Als gegebenenfalls einzusetzende nichtionische Tenside werden solche verwendet, die sich in Gegenwart von aktivchlorhaltigen Verbindungen und Alkalimetallhydroxi-
10 den nicht zersetzen. Außerdem werden zweckmäßig schwach-schäumende Tenside verwendet. Es handelt sich vorzugsweise um Ethylenoxidaddukte an höhermolekulare Polypropylenglycole der Molgewichte 900 bis 4000 sowie Addukte von Ethylenoxid beziehungsweise Ethylenoxid und
15 Propylenoxid an höhere Fettalkohole wie Dodecylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder deren Gemische sowie synthetische, beispielsweise durch Oxo-synthese hergestellte Alkohole der Kettenlängen C_{12} - C_{18} und entsprechende Alkylenoxidaddukte an Alkylphenole,
20 vorzugsweise Nonylphenol in Betracht. Beispiele für geeignete Anlagerungsprodukte sind das Addukt von 10 bis 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid an ein Polypropylen-glycol des Molgewichtes 1750, das Addukt von 20 Mol Ethylenoxid beziehungsweise von 9 Mol Ethylenoxid und 10
25 Mol Propylenoxid an Nonylphenol, das Addukt von 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlängen C_{12} - C_{18} mit einem Anteil an etwa 30 % an Oleylalkohol und ähnliche. Diese beispielhafte Aufzählung stellt keine Beschränkung dar.

30

Bei Bedarf können den Geschirreinigungsmitteln auch chlor- und alkalibeständige Farb- und Duftstoffe zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel sind einmal durch einfaches Mischen der pulver- beziehungsweise granulatförmigen Bestandteile in einer üblichen Misch- trommel hergestellt worden.

5

Es können aber auch Granulate hergestellt werden. Hierzu wurde zunächst in üblicher Weise ein sogenanntes Grund- granulat hergestellt, das die Gerüstsubstanzen, Alkali- metallcarbonate, Silikate und Tenside enthielt, wobei
10 die meist flüssigen nichtionischen Tenside sowie eventuell flüssige oder in Wasser gelöste Silikate einzeln oder als Gemisch mit den flüssigen Tensiden in kontrollierter Weise auf die trockenen bewegten und da- durch gut gemischten festen Granulatbestandteile aufge-
15 sprüht wurden. Als Granulatoren wurden ein Lödige- und Eirich-Mischer verwendet. Anschließend wurde dieses Grundgranulat mit entsprechenden Mengen an granulierter Trichlorisocyanursäure und Alkalimetallhydroxiden in Form von Prills oder Grobkorn gemischt. Die jeweiligen
20 Korngrößen wurden durch Siebtrennung erhalten. Um Auf- trennungen in einzelne Mischungsbestandteile entgegen- zuwirken, wurden das Grundgranulat, der Chlorträger und die Alkalimetallhydroxide in weitgehend übereinstimmen- den Korngrößen eingesetzt. Das erhaltene Geschirreini-
25 gungsmittelgranulat war locker und freifließend und backte bei der Lagerung weder zusammen noch zeigte es nach einem Transportbedingungen simulierenden Rüttel- prozeß Entmischungserscheinungen.

30

Die in den nachstehend angegebenen erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichszusammensetzungen einge- setzten Trichlorisocyanursäuren I, II, III und IV sowie NaOH-Grobkorn beziehungsweise NaOH-Prills wiesen folgenden Reinheitsgrad und/oder Korngrößenverteilung, bestimmt
35 nach DIN 4188, auf:

Tabelle 1

Korngrößenverteilung verschiedener eingesetzter Rohstoffe						
Sieb (mm)	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	0,05
Anteil Gew.-%						
NaOH-Grobkorn:						
5	19	32,2	23,5	16,0	8,8	0,5
NaOH-Prills:						
	63,1	36,3	0,5	0,1	-	-
Trichlorisocyanursäure I Reinheitsgrad $\geq 99\%$						
	1,3	47,5	50,8	0,3	0,1	-
10 Trichlorisocyanursäure II Reinheitsgrad $\geq 97,5\%$, $<99\%$						
	5,0	80,0	19,0	2,0	-	-
Trichlorisocyanursäure III Reinheitsgrad $\geq 97,5\%$, $<99\%$						
	0,5	38,5	49,0	3,0	5,0	4,0
Trichlorisocyanursäure IV Reinheitsgrad $\geq 99\%$						
15	15,2	80,7	3,9	0,1	0,1	-
Kaliumdichlorisocyanurat, wasserfrei, handelsüblich						
	-	0,4	38,7	54,9	4,8	1,2
Natriumdichlorisocyanurat, wasserfrei, handelsüblich						
	0,4	57,8	40,7	0,4	0,4	0,3
20 Natriumdichlorisocyanurat-Dihydrat, handelsüblich						
	-	0,1	45,1	52,0	1,8	1,0

Beispiele

Beispiel 1

- 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
- 20 Gewichtsprozent NaOH Grobkorn,
- 5 10 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
- 5 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

Beispiel 2

- 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
 - 10 10 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
 - 20 Gewichtsprozent NaOH-Prills,
 - 12 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
 - 8 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.
- Mit gleichen Mengen wurde ein entsprechendes Mittel mit
- 15 der erfindungsgemäßen Trichlorisocyanursäure IV hergestellt, das sich ebenso verhielt wie ein Mittel der vorstehend angegebenen Zusammensetzung.

Beispiel 3

- 20 44 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
- 20 Gewichtsprozent Natriumhydroxid Grobkorn,
- 11 Gewichtsprozent Soda wasserfrei,
- 10 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

25

Beispiel 4

- 30 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 20 Gewichtsprozent Natriummetaphosphat wasserfrei,
- 8 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
- 30 30 Gewichtsprozent NaOH-Prills,
- 12 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

...

Beispiel 5

Mischprodukt aus:

- 50,0 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 15,5 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
- 5 10,0 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
- 20,0 Gewichtsprozent NaOH Grobkorn
- 4,5 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

Beispiel 6

10 Mischprodukt aus:

- 42,0 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 16,0 Gewichtsprozent Natriummetasilikat,
- 9,0 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
- 30,0 Gewichtsprozent NaOH Prills,
- 15 3,0 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I,

Beispiel 7

Granulat aus:

Grundgranulat

- 20 33,0 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 8,0 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,
- 0,5 Gewichtsprozent nichtionogenes Tensid,
- 25,0 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
- 3,5 Gewichtsprozent Wasserglas 37/40,
- 25 5,5 Gewichtsprozent Wasser,

und der Zumischung von

- 20,0 Gewichtsprozent NaOH Grobkorn
- 4,5 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

30 Beispiel 8

Granulat aus:

Grundgranulat

- 36,3 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat,
- 20,0 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei,
- 35 5,6 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei,

...

- 0,4 Gewichtsprozent Paraffinöl,
- 3,2 Gewichtsprozent Wasserglas,
- 6,3 Gewichtsprozent Wasser,
- und der Zumischung von
- 5 25,0 Gewichtsprozent NaOH Prills,
- 3,2 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I.

Vergleichsversuche

- Zum Nachweis der Beständigkeit der erfindungsgemäßen
- 10 gegenüber handelsüblichen Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an granuliertem Natriumdichlorisocyanurat-Dihydrat wurden folgende Versuche durchgeführt:
- 50 kg der nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Pulver beziehungsweise Granulate wurden in 60-Liter-
- 15 Polyethylen-Kunststoffässern, wie sie für den Versand benutzt werden, abgefüllt und mit Deckeldichtung und Spannring versehen. In Doppelversuchen wurden die Produkte in diesen Gebinden auf einer Faßheizanlage auf 65° bis 70 °C Bodentemperatur erwärmt. Auf diese Weise
- 20 konnte der Untersuchungszeitraum auf ein praktikables Maß reduziert werden. Unter praktischen Anwendungsbedingungen erstreckt sich dieser Zeitraum sonst von wenigen Tagen bis zu 10 Wochen hin. Der Temperaturverlauf im Inneren der Gebinde wurde in Abhängigkeit von
- 25 der Zeit kontinuierlich registriert.

- Selbst nach 200 Stunden bei einer Bodentemperatur von 70 °C mit einer Schwankungsbreite von ± 4 °C trat keinerlei Selbstzersetzung ein. Ersetzte man hingegen bei Bei-
- 30 spiel 1 die Trichlorisocyanursäure I aktivchlorgehalts- gleich durch granuliertes Natriumdichlorisocyanurat-Di- hydrate, so trat im Doppelversuch bereits nach 14,5 be-

...

- ziehungsweise 12,5 Stunden eine heftig ablaufende Selbst-
zersetzung ein. Die Temperatur im Inneren des Produktes
stieg auf etwa 165° bis 170 °C an. Nach Ende der Selbst-
zersetzung war der Deckel der Gebinde durch den Hitze-
5 einfluß wellig geworden und verworfen. Das Produkt
selbst war nach Abkühlung fest und steinhart. Der Aktiv-
chlorgehalt fiel von dem Ausgangswert von 4,55 % auf
einen Endwert von 0,43 % und war damit völlig unbrauch-
bar. Unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie vor-
10 stehend angegeben, wurde ein Produkt der Zusammensetzung
gemäß Beispiel 2 untersucht, hierbei trat die gefürchtete
Selbstzersetzung wiederum nicht auf. Bei Ersatz der Tri-
chlorisocyanursäure I durch einen aktivchlorgehalts-
gleichen Anteil an granuliertem Natriumdichlorisocyanu-
15 rat-Dihydrat trat bereits nach 7,5 Stunden ein heftig
ablaufender Selbstzersetzungsprozeß ein. Die Reaktions-
endtemperatur lag bei 220 °C. Der Kunststoffmantel des
Polyethylenbehälters war durchgeschmolzen und das Pro-
dukt trat aus. Der Aktivchlorgehalt sank von 7,3 % bei
20 der frischen Mischung auf einen Endwert von 0,5 %.
Selbst der Einsatz von Natriumhydroxid-Prills, die
praktisch frei von Staubanteilen sind, verhinderte die
Selbstzersetzung dieses Produktes nicht.
- 25 Entsprechende Versuche mit einer Zusammensetzung bezie-
hungsweise Vergleichszusammensetzung gemäß Beispiel 3
und 4 führte bei Einsatz von granuliertem Natriumdi-
chlorisocyanurat-Dihydrat zu einem Beginn der Selbst-
zersetzung nach 3,5 beziehungsweise 16 Stunden unter
30 Entwicklung einer Höchsttemperatur von 240° beziehungs-
weise 185 °C.

...

Zur Untersuchung des Einflusses des Reinheitsgrades der wasserfreien granulierten Trichlorisocyanursäure wurden weitere Versuche in der nachfolgend beschriebenen Apparatur durchgeführt. Außerdem wurden unter diesen vergleich-
5 baren Bedingungen noch entsprechende Reinigungsmittel mit handelsüblicher Zusammensetzung geprüft.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem becherförmigen, gläsernen Druckgefäß mit einem Volumen von 1 Liter, das
10 von einem Heizmantel umgeben war. Dieses Druckgefäß wurde mit jeweils 1 kg einer der nachfolgend angegebenen Mischungen 1 bis 4 gefüllt und mit einer Isolierschicht aus Asbestpappe und Steinwolle nach oben hin abgedichtet. Durch den aufgesetzten, mit einem Gasableitungsstutzen
15 und zwei Meßfühlereingängen versehenen und mittels eines Spannrings mit dem Druckgefäß verbundenen Planschliffdeckel wurden Temperaturfühler an den Rand des Druckgefäßes und in das Zentrum der Mischung geführt.

20 Das Druckgefäß war weitgehend isoliert, so daß ein Wärmeaustausch mit der Umgebung vermieden wurde. Der Druck im Gefäß wurde durch Ableitung entstehender Gase konstant gehalten. Zur Initiierung der Selbstzersetzung der pulverförmigen Reinigungsmittelgemische wurde das Druckgefäß
25 mittels einer regelbaren Mantel- und Bodenheizung auf eine in Abhängigkeit von der Zusammensetzung jeweils konstante "Basistemperatur" aufgeheizt. Als sogenannte "Initialzeit" der Selbstzersetzung wurde die Zeitdauer in Minuten ermittelt, nach dem die selbsttätige Ab-
30 schaltung der Heizung erfolgte. Das geschah in dem Zeitpunkt, in dem die Temperatur des Reaktionsgemisches die der Basistemperatur überstieg. Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit wurde mit Eisen/Konstantan-

...

Widerstandsthermoelementen im Zentrum und in der Nähe des Mantels der Druckgefäße gemessen. Die höchste im Zentrum des Reaktionsgemisches erreichte Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit wurde bestimmt. Die Ergebnisse
5 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Versuch 1

- 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 10 20 Gewichtsprozent NaOH-Grobkorn
- 7 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 8 Gewichtsprozent Na-Dichlorisoxyanurat-Dihydrat

Versuch 2

- 15 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Grobkorn
- 7 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 8 Gewichtsprozent Na-Dichlorisocyanurat wasserfrei

20

Versuch 3

- 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Grobkorn
- 25 7 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 8 Gewichtsprozent K-Dichlorisocyanurat wasserfrei

Versuch 4

- 50 Gewichtsprozent Pentanatriumphosphat
- 30 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Grobkorn
- 9 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 6 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I

...

Versuch 5

- 50 Gewichtsprozent Natriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Grobkorn
- 5 9 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 6 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure II

Versuch 6

- 50 Gewichtsprozent Natriumtriphosphat
- 10 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Prills
- 7 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 8 Gewichtsprozent K-Dichlorisocyanurat wasserfrei

15 Versuch 7

- 50 Gewichtsprozent Natriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Prills
- 9 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 20 6 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure I

Versuch 8

- 50 Gewichtsprozent Natriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 25 20 Gewichtsprozent NaOH-Prills
- 9 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 6 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure II

Versuch 9

- 30 50 Gewichtsprozent Pentanatriumtriphosphat
- 15 Gewichtsprozent Natriummetasilikat wasserfrei
- 20 Gewichtsprozent NaOH-Prills
- 9 Gewichtsprozent Natriumcarbonat wasserfrei
- 6 Gewichtsprozent Trichlorisocyanursäure III.

...

Tabelle 2

<u>Initialzeiten der Selbstzersetzung der Versuche 1 bis 9</u>			
Versuche	Initialzeit (min)	Reaktionsendtemperatur (°C) im Zentrum der Mischung	Basisstemperatur (°C)
1	86	95	65
2	77	102	65
3	93	98	65
4	205	91	65
5	148	96	65
6	105	98	125
7	156	140	125
8	99	256	125
9	144	165	125

Den in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß die Stabilität der Reinigungsmittelmischungen (= Reaktionsgemische) in jedem Falle größer war, wenn an Stelle von verschiedenen bekannten Alkalidichlorisocyanuraten Trichlorisocyanursäure eingesetzt wurde (Versuche 4, 5 und 7 bis 9 gegenüber den Versuchen 1 bis 3 und 6) und daß sie bei Verwendung von Trichlorisocyanursäure mit höherer Reinheit und höherer Korngröße anstieg (Versuche 4 und 7 gegenüber den Versuchen 5, 8 10 und 9).

Optimale Ergebnisse wurden erhalten, wenn auch NaOH in Form von Prills praktisch ohne Feinkornanteil < 0,2 mm eingesetzt wird (Versuch 7). Hier wurden Basistemperaturen von 125 °C benötigt, um die Selbstzersetzung in Gang zu bringen.

Die in den Beispielen 5 bis 8 angeführten Reinigungsmittel wurden jeweils 24 Wochen lang bei Raumtemperaturen zwischen 17 und 24 °C sowie bei 35 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank in wasserdichten Behältern gelagert.

Die Beispiele 5 bis 8 wurden weiter dahingehend variiert, daß die erfindungsgemäß eingesetzte Trichlorisocyanursäure (TCIC) "I" mengengleich gegen zwei andere Trichlorisocyanursäuren "II" und "III" mit jeweils geringem Reinheitsgrad ausgetauscht wurde (Proben 1 bis 4 A/B). Außerdem wurde die Trichlorisocyanursäure durch entsprechend höhere Mengen an Kaliumdichlorisocyanurat (KDCIC) sowie an Natriumdichlorisocyanurat (NaDCIC) wasserfrei und als Dihydrat, die die gleichen Mengen Aktivchlor lieferten, ersetzt. Dafür wurde der Gehalt an Pentanatriumtriphosphat entsprechend reduziert (Proben 1 - 4 C). Die Zu-

...

sammensetzungen der Proben wurden in gleicher Menge wie die der Beispiele 5 bis 8 den angegebenen Lagerbedingungen ausgesetzt. Abschließend wurde der Aktivchlorgehalt sämtlicher, unverändert gut rieselfähiger Proben jodometrisch bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt, daß das Lagerverhalten bei Einsatz der Trichlorisocyanursäure I deutlich besser ist als das der anderen Aktivchlor-träger.

...

Tabelle 3

Probe	Lagerbedingungen	Aktivchlorverlust nach 24 Wochen
1 mit TCIC I	Raum	1,1 %
	Klimakammer	20 %
1 A mit TCIC II	Raum	29 %
	Klimakammer	68 %
1 B mit TCIC III	Raum	31 %
	Klimakammer	75 %
1 C mit NaDCIC x 2 H ₂ O	Raum	12 %
	Klimakammer	36 %
2 mit TCIC I	Raum	0,5 %
	Klimakammer	18 %
2 A mit TCIC II	Raum	25 %
	Klimakammer	49 %
2 B mit TCIC III	Raum	29 %
	Klimakammer	58 %
2 C mit NaDCIC x 2 H ₂ O	Raum	15 %
	Klimakammer	28 %
2 D mit KDCIC	Raum	14 %
	Klimakammer	42 %
3 mit TCIC I	Raum	4,6 %
	Klimakammer	25 %
3 A mit TCIC II	Raum	36 %
	Klimakammer	65 %
3 B mit TCIC III	Raum	35 %
	Klimakammer	61 %
3 C mit NaDCIC x 2 H ₂ O	Raum	18 %
	Klimakammer	49 %

0032236

Patentanmeldung D 6050/6167 EP - 25 -

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Probe	Lagerbedingungen	Aktivchlorverlust nach 24 Wochen
4 mit TCIC I	Raum	1,8 %
	Klimakammer	29 %
4 A mit TCIC II	Raum	31 %
	Klimakammer	76 %
4 B mit TCIC III	Raum	33 %
	Klimakammer	56 %
4 C mit NaDCIC x 2 H ₂ O	Raum	16 %
	Klimakammer	45 %
4 D mit NaDCIC	Raum	29 %
	Klimakammer	65 %

...

Patentansprüche:

- 5 1. Alkalische, aktivchlorhaltige granuliert, maschinell
anwendbare Geschirreinigungsmittel mit einem Gehalt an
Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilikaten, Alkalimetall-
carbonaten, Alkalimetallhydroxiden und gegebenenfalls
nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß
10 sie 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5
bis 15 Gewichtsprozent an feinteiliger Trichloriso-
cyanursäure in Granulat- oder Prillform mit möglichst
kleiner Oberfläche und einem laser-raman-spektros-
kopisch ermittelten Reinheitsgrad $\geq 99\%$ und 10 bis
15 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gewichtsprozent an granu-
liertem Alkalimetallhydroxid mit möglichst kleiner
Oberfläche enthalten.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 sie feinteilige Trichlorisocyanursäure enthalten, de-
ren Teilchen zu mehr als 90, vorzugsweise zu mehr als
95 und insbesondere zu mehr als 98 Gew.-% durch ein
Sieb mit der lichten Maschenweite von 1,6 mm hindurch-
gehen und zu mehr als 90, vorzugsweise zu mehr als 95
25 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 99 Gew.-% von
einem Sieb mit der lichten Maschenweite von 0,2 mm zu-
rückgehalten werden.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
30 sie feinteilige Trichlorisocyanursäure enthalten, de-
ren Teilchen zu mehr als 98 Gew.-% von einem Sieb mit
der lichten Maschenweite von 0,4 mm und gleichzeitig
zu mehr als 55 Gew.-% von einem Sieb mit der lichten
Maschenweite von 0,8 mm zurückgehalten werden.

...

4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß sie grobkörniges Natriumhydroxid enthalten, dessen
Teilchen zu mehr als 70, vorzugsweise zu mehr als 80
Gew.-% durch ein Sieb mit der lichten Maschenweite von
5 1,6 mm und zu weniger als 10 Gew.-% durch ein Sieb mit
der lichten Maschenweite von <0,2 mm hindurchgingen.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß sie prillförmiges Natriumhydroxid enthalten, des-
10 sen Teilchen praktisch zu 100 Gew.-% durch ein Sieb
mit der lichten Maschenweite von 1,6 mm hindurchgehen
und das praktisch keine Teilchen mit einer Größe
0,2 mm aufweist.
- 15 6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet durch
folgende Zusammensetzung:
- 1 - 30, vorzugsweise 3 bis 15 und insbesondere 5 bis
15 Gewichtsprozent feinteilige Trichloriso-
20 cyanursäure in Granulat- oder Prillform mit
möglichst kleiner Oberfläche und einem laser-
raman-spektroskopisch ermittelten Reinheits-
grad $\geq 99\%$,
- 10 - 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gewichtsprozent granu-
25 lierte Alkalimetallhydroxide mit möglichst
kleiner Oberfläche,
- 5 - 60, vorzugsweise 20 bis 45 Gewichtsprozent Ge-
rüstsubstanzen,
- 5 - 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gewichtsprozent Alka-
30 limetallsilikate,
- 2 - 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsprozent Alkali-
metallcarbonate sowie
- 0 - 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent
nichtionische Tenside.

...

0032236



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 8195.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 166 513</u> (ECONOMICS LABORATORY) * ganzes Dokument * --		C 11 D 3/395 C 11 D 3/28 C 11 D 3/08
D	<u>DE - A - 2 358 249</u> (FMC CORP.) * ganzes Dokument * --		
D	<u>DE - A - 2 340 910</u> (PROCTER & GAMBLE CO.) * ganzes Dokument * --		
D	<u>DE - B - 1 167 473</u> (OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE) * ganzes Dokument * --		
A	<u>DE - A - 2 219 804</u> (KNAPSACK AG) * ganzes Dokument * ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 11 D 3/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 12-03-1981	Prüfer SCHULTZE