

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 264 043
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87114488.7

(51)

Int. Cl.4: **C11D 17/00**, **C11D 3/06**,
C11D 3/08, **C11D 3/395**

(22)

Anmeldetag: 05.10.87

(30)

Priorität: 13.10.86 DE 3634812

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

(64)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71)

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

(72)

Erfinder: **Jacobs, Jochen, Dr.**
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal(DE)
Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheider Strasse 137
D-4040 Neuss(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung schmelzblockförmiger, alkalihydroxid- und gegebenenfalls auch aktivchlorhaltiger Mittel für maschinelle Reinigen von Geschirr.

(57)

Zur Herstellung schmelzblockförmiger, alkalihydroxid- und aktivchlorhaltiger Geschirrspümmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr wird eine Schmelze aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden und gegebenenfalls Wasser durch Kühlen oder Erwärmen auf 50 bis 75 °C temperiert und bei kontrollierter Temperatur von 70 bis 75 °C eine chloraktive Verbindung, z. B. chlorierte Isocyanursäurederivate, Na-monochloramidosulfonat, N-Chlor-p-toluolsulfonsäureamid-Natrium, eingearbeitet, sowie organische Komplexbildner. Die erhaltene Schmelze wird sodann zusammen mit a) möglichst wasserfreiem grobkörnigen und b) feinteiligen Pentaalkalitrphosphat (Gew.-Verhältnis a : b = 6 : 1 - 2 : 1) und ggf. weiteren Komponenten in einem Durchlaufmischer homogen vermischt, in Formen gegossen und zu Blöcken erstarren gelassen, die einheitlich zusammengesetzt und lagerstabil sind.

EP 0 264 043 A2

"Verfahren zur Herstellung schmelzblockförmiger, alkalihydroxid- und gegebenenfalls auch aktivchlorhaltiger Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr"

Feste Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen werden überwiegend in Pulver- bzw. Granulatform (Agglomerate) angeboten. Die Einzelpartikeln dieser Mittel haben dabei einen bevorzugten Durchmesser zwischen 0,01 bis 3 mm. Ein gravierender Nachteil dieser Art fester Reinigungsmittel, speziell der im Bereich des gewerblichen Großverbrauchs verwendeten mit einem Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% an Alkalihydroxiden, besteht darin, daß wegen der Hygroskopizität einzelner Rohstoffe bei Zutritt von geringen Mengen an Feuchtigkeit eine starke Neigung zum Verbacken oder Verklumpen besteht.

Durch Zusatz von sogenannten "Anticaking"-Mitteln, wie z. B. Paraffin, oder durch Umhüllen stark hygroskopischer Bestandteile, wie z. B. der Alkalihydroxide und des Natriummetasilikats, mit pulverförmigen Substanzen, wie z. B. Pentanatriumtriphosphat oder Natriumsulfat, werden leichte Verbesserungen des Verbackungs- bzw. Klumpverhaltens erzielt; größere Mengen an Feuchtigkeit in Form von Wasser oder Wasserdampf führen aber trotzdem zum Verbacken bzw. Verklumpen der pulverförmigen oder granulierten (agglomerierten) Reinigungsmittel.

Die Reinigungsmittel werden dadurch zwar nicht unbrauchbar, denn die Wirkung der Bestandteile bleibt auch nach dem Verklumpen bzw. Verbacken infolge von Feuchtigkeit Zutritt erhalten. Für den Anwender erscheint die Qualität der Reinigungsmittel häufig jedoch allein schon aus optischen Gründen in den meisten Fällen gemindert oder schlecht, was zu Reklamationen führt.

Nachteilig ist der Einsatz von Reinigungsmitteln, die bei Zutritt von Feuchtigkeit zum Verklumpen bzw. Verbacken neigen, insbesondere in automatischen, bevorratenden Dosiergeräten, die im Bereich des gewerblichen Großverbrauchs an Eintank- und Mehrtankspülmaschinen in großer Zahl Verwendung finden. Es kommt zu Dosierstörungen in der Art, daß zu wenig Reinigungsmittel ausgetragen wird oder sogar mechanische Beschädigungen des Dispensersystems auftreten, so daß dieses unbrauchbar wird. Abhilfe kann nur das Unterbinden des Zutritts von Feuchtigkeit in das Vorratsgefäß - schaffen, was jedoch in feuchter Küchenatmosphäre oder nach Reinigung des Gerätes mit Wasser ohne besondere Trocknung der Teile des Vorratsgefäßes und der Dosiervorrichtung nicht gewährleistet werden kann.

Das Verklumpen bzw. Verbacken von alkalischen Reinigungsmitteln kann unter anderem dadurch vermieden werden, daß man diese von vornherein in Blockform herstellt und in hohem Maße feuchtigkeitssicher verpackt, vertreibt und verwendet.

In der US-PS 2 412 819 sind schon - schmelzblockförmige Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen beschrieben worden, die durch Zusammenmischen aller alkalisch reagierenden, vorzugsweise hydratwasserhaltigen Aktivsubstanzen wie z. B. Natriumsilikaten, Pentanatriumtriphosphat, Natriumhydroxid sowie gegebenenfalls Wasser, falls das bevorzugte Hydratwasser der genannten Verbindungen nicht ausreicht, und anschließendes mildes Erwärmen der Mischung unter Rühren auf 90 bis 100 °C bis zum Erreichen einer einheitlich geschmolzenen Masse sowie deren Vergießen in Formen und Erstarrenlassen zu einem dichten Kristallaggregat hergestellt wurden.

Damit sind jedoch keineswegs alle Probleme gelöst, denn die gegebenenfalls gewünschte Einarbeitung aktivchlorhaltiger Verbindungen in stark alkalische Reinigungsmittel ist sehr schwierig.

So werden in der EP-PS 3 769 Waschmittelbehälter, insbesondere zum maschinellen Geschirreinigen, beschrieben, die feste Reinigungsmittelblöcke, hergestellt aus Wasser und zwei festen Bestandteilen, von denen mindestens einer eine alkalische hydratisierbare Verbindung ist, enthalten und nur an einer Stelle offen sind, aus der dann das Reinigungsmittel durch den Wasserstrom in der Waschmaschine herausgespült wird. Sofern diese Reinigungsmittel neben Alkalihydroxid noch Aktivchlorverbindungen enthalten sollen, die als notwendig für die Entfernung bleichbarer Anschmutzungen, wie z. B. Tee, Kaffee, Fruchtsäfte usw. angesehen werden, müssen diese vorzugsweise als vorgeformte Kerne während des Erstarrens der Reinigungsmittel in die noch weiche Masse eingebracht werden. Zum besseren Schutz des Chlorträgers soll der Kern noch entweder mit Paraffin oder mit einem wachsähnlichen Mono- und Dialkylester der Polyphosphorsäure umhüllt werden. Eine direkte Einarbeitung von aktivchlorhaltigen Verbindungen, speziell in Gegenwart hoher Konzentrationen an Alkalihydroxid, wird als nicht realisierbar angesehen. In Beispiel 13, Tabelle 1, wird aufgezeigt, daß eine direkte Zugabe der aktivchlorabspaltenden Verbindung zu der Schmelzmasse innerhalb von 24 Stunden zu einem hohen Verlust an Aktivchlor führt. Die untersuchten Chlorträger waren $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, LiOCl und Na

dichlorisocyanurat-dihydrat. Es wurden je nach dem Chlorträger Restchloraktivitäten zwischen nur noch 3,5 und 17,4 % des Ausgangswertes bestimmt.

Das Einarbeiten vorgeformter Kerne mit aktivchlorabspaltenden Verbindungen ist zwar durchführbar, verursacht jedoch hohe Kosten durch arbeitsintensive Herstellung und die erforderlichen Rohstoffe. Außerdem kommt es naturgemäß zu differierenden Löslichkeiten von Reinigungsmittelblöcken und deren Kern.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, gegebenenfalls auch Aktivchlorträger in Gegenwart von Alkalihydroxiden in möglichst homogener Verteilung in blockförmige Reinigungsmittel einzubringen. Dabei sollten zudem gleichzeitig auch Reinigungsmittelformulierungen entwickelt werden, die dem gegenwärtigen Stand heute üblicher pulver-oder granulatformiger Produkte für gewerbliche Geschirrspülmaschinen entsprechen, ohne daß das mitverwendete Pentaalkalitriphosphat hydrolysiert und teilweise oder ganz bis zum ortho-Phosphat abgebaut wird.

In den älteren deutschen Patentanmeldungen P 35 19 353.0 und P 35 19 355.7 ist ein Verfahren beschrieben, wonach man bei niedrigen und daher schonenden Temperaturen von 45 bis 70 °C, vorzugsweise von 45 bis 65 °C, arbeiten kann, wenn man zuerst das Alkalisilikat, wasserfrei, als Metasilikathydrat und/oder als Wasserglaslösung allein oder zusammen mit festem Alkalihydroxid oder dessen Monohydrat auf 45 bis 48 °C erwärmt, ohne das dabei auftretende selbsttätige Erwärmen auf 60 bis 65 °C zu beeinflussen, anschließend unter Rühren oder Kneten alle weiteren, vorzugsweise hydratwasserhaltigen Bestandteile, davon zuletzt, wenn die Schmelztemperatur auf etwa 50 bis 55 °C gesunken ist, Pentanatriumtri-phosphat und/oder dessen Hexahydrat, organische Komplexbildner oder eine aktivchlorabspaltende Verbindung einrührt, die noch flüssige Schmelze in beliebig gestaltete, vorzugsweise flexible Formen gießt und in diesen zu Blöcken erstarren läßt.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Herstellung von alkalihydroxidhaltigen - schmelzblockförmigen, homogenen und lagerstabilen Mitteln für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an Alkalisilikaten und Wasser, vorzugsweise als Kristallwasser, Pentaalkalitriphosphat sowie gegebenenfalls einem weiteren Gehalt an aktivchlorabspaltenden Verbindungen und/oder organischen Komplexbildnern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zuerst eine Schmelze, bestehend aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden und gegebenenfalls Wasser erzeugt und diese durch Kühlen oder Heizen auf 50 - 75 °C, vorzugsweise 55 - 70 °C, temperiert, dann gegebenenfalls unter sorgfältiger Kontrolle bei einer Tem-

peratur von 70 - 75 °C eine aktivchlorabspaltende Verbindung und/oder organische Komplexbildner einarbeitet, die erhaltene Schmelze gleichzeitig mit dem Pentaalkalitriphosphatanteil und gegebenenfalls weiteren üblichen Komponenten für derartige Mittel in einen Durchlaufmischer gibt, wobei sich die zusätzlichen festen, pulver-oder granulatformigen Rohstoffe in der Schmelze verteilen, und das noch flüssige Gesamtgemisch unmittelbar anschließend in beliebig gestaltete, vorzugsweise flexible Formen gießt und in diesen zu Blöcken erstarren läßt.

Als Durchlaufmischer können solche verwendet werden, die auch zur Herstellung von Suspensionen oder Pasten geeignet sind. Bevorzugt sind solche, die bei kurzen Verweilzeiten von weniger als einer Minute und möglichst engem Verweilzeit-spektrum eine homogene Verteilung des Pentanatriumtri-phosphats in der Schmelze bewirken, beispielsweise ein Einspritzmischer der Fa. FMC.

Die Zu- und Ableitungen des Mixers werden beheizt, so daß deren Innentemperaturen bei 50 bis 75 °C liegen und denen der Schmelze entsprechen. Bei höheren Temperaturen ist zum einen ein partieller Abbau des Aktivchlorträgers zu befürchten, zum anderen wird auch der Phosphatabbau in der Schmelze nach dem Abgießen in die Formen begünstigt. Niedrigere Temperaturen können zu einer zumindest teilweisen Auskristallisation der Schmelze im Ansetzkessel, den Dosieraggregaten, den Rohrleitungen oder dem Mischer führen und dadurch technische Störungen verursachen.

Als Alkalihydroxid kommen Kalium- und aus Preisgründen vorzugsweise Natriumhydroxid in Betracht, die vorzugsweise in fester Form, d. h. als Schuppen, Flocken oder Prills, praktisch wasserfrei oder als Monohydrat, eingesetzt werden. Aber auch handelsübliche, etwa 50%ige wäßrige Alkalihydroxidlösungen können verwendet werden. Dabei ist nur der Wassergehalt für die Gesamtzusammensetzung zu berücksichtigen. Die Mengen, die eingesetzt werden, betragen 2 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, wasserfrei, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als Alkalisilikate werden besonders Alkalimetasilikate, und zwar wasserfrei, vorteilhaft aber in Form von Natriummetasilikat . 9 H₂O, Natriummetasilikat . 6 H₂O und Natriummetasilikat . 5 H₂O eingesetzt. Die Einsatzmengen in der jeweiligen Form betragen 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Man kann aber die Alkalimetasilikate auch teilweise oder vollständig durch Wasserglaslösungen ersetzen, wobei das Verhältnis von Na₂O : SiO₂ 1 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 3,5 beträgt. Wegen des

höheren Silikatgehaltes des Wasserglases werden dessen Lösungen in Mengen von 0 bis 30, vorzugsweise von 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Als organische Komplexbildner, die löslichkeitsverbessernde Bestandteile der schmelzblockförmigen Reinigungsmittel sein können, kommen Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkylether, polyanionische Polymere, insbesondere polymere Carbonsäuren und Phosphonsäuren in Betracht, wobei diese Verbindungen in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Die Mengengehalte an organischen Komplexbildnern betragen 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als aktivchlorabspaltende Verbindungen können die verschiedenen chlorierten Verbindungen der Isocyanursäure, wie Na/K-Dichlorisocyanurat und Na-Dichlorisocyanurat-dihydrat ($\text{Na-DCC-2H}_2\text{O}$), Na-monochloramid-sulfonat (= N-Chlorsulfamat), und N-Chlor-p-toluolsulfonsäureamid-Natrium ("Chloramin T") eingesetzt werden. Allen gemeinsam ist, daß sie eine Hydrolysenkonstante von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ oder kleiner besitzen (vergleiche hierzu W.G. Mizuno "Dishwashing", Kapitel 21, insbesondere Seite 875, Tabelle 7 in "Detergency, Theory and Test Methods", Teil 3 (1981), Verlag Marcel Dekker, N.Y.).

Sie werden in Mengen von bis 4, vorzugsweise von bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Aktivchlorgehalt, der z. B. durch jodometrische Titration zu bestimmen ist, und das gesamte Mittel, eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich bei hoch alkalischer Zusammensetzung unter Verwendung handelsüblicher, möglichst wasserfreier Natriumtriphosphate mit möglichst geringem Phase-I-Anteil gut vergießbare und homogen erstarrende Schmelzblöcke erhalten. Eine Steigerung des Phosphaterhaltungsgrades auf mehr als 85 % läßt sich erzielen, wenn man granuliert Phosphate mit einem geringen Restfeuchtegrad (unter 2 %) und einer hohen Einzelkorndichte einsetzt. Allerdings kann hierbei nach dem Abgießen der Schmelzsuspension in die Form eine Sedimentation der Phosphatgranulate eintreten, da sich die Viskositäts-erhöhung der Schmelze durch einen partiellen Abbau des Triphosphats verlangsamt.

Die Blöcke sind dann nicht mehr homogen zusammengesetzt, so daß bei der Anwendung (allmähliches Abspülen der Blöcke) eine rezepturgemäße Dosierung nicht gewährleistet ist.

In einer bevorzugten Variante werden daher, um einerseits gute Phosphaterhaltungsgrade und andererseits eine homogene Zusammensetzung der Schmelzblöcke zu erreichen, handelsübliche, grobe, gekörnte wasserarme bis wasserfreie Phosphate und handelsübliche feinteilige Phosphatqualitäten gleichzeitig in die Schmelze eingearbeitet.

Das Gewichtsverhältnis der beiden Phosphattypen untereinander kann in weiten Grenzen variieren. Bei hochalkalischen Rezepturen haben sich Verhältnisse von grobkörnigem zu feinkörnigem Phosphat von etwa 10 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise 6 : 1 bis 3 : 1 bewährt. Bei niederalkalischen Rezepturen werden auch mit feinkörnigem Phosphat allein bereits Phosphaterhaltungsgrade von mehr als 90 % erzielt. Insgesamt werden 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% Pentaalkaliphosphat eingesetzt.

Der gesamte Wassergehalt der schmelzblockförmigen Reinigungsmittel aus dichten Kristallaggregaten beträgt 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%. Er wird bevorzugt durch den Kristallwassergehalt der alkalisch reagierenden Aktivsubstanzen, gegebenenfalls aber auch über Wasserglaslösungen, eingebracht. Die Berechnungen des Wassergehalts haben daher von diesen Verbindungen auszugehen.

Der Erstarrungsprozeß der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Schmelzen dauert je nach Größe der Gußform und Zusammensetzung der Masse wenige Minuten bis etwa eine Stunde. Die fertigen Schmelzblöcke sind je nach ihrer Zusammensetzung sehr hart, hart oder weniger hart, in jedem Fall aber durch und durch einheitlich zusammengesetzt und bei der Anwendung schnell löslich.

Beispiele

Beispiel 1:

In einem Rührkessel wurde eine Mischung bestehend aus

10 Gew.-Teilen Wasserglas N ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,35$; 34,5 %ig),

8 Gew.-Teilen NaOH (50 %ig),

35 Gew.-Teilen NaOH-Prills und

11 Gew.-Teilen MCAS-Lösung (Na-Salz der Monochloramid-sulfonsäure konfektioniert in NaOH)

angesetzt, wobei die Zugabe der aktivchlorabspaltenden Verbindung bei einer Temperatur unterhalb von 70 °C erfolgte, und auf 67 °C eingestellt. Die Schmelze wurde bei dieser Temperatur in den beheizten FMC-Mischer (Drehzahl der Mischspirale 800 UpM, Drehzahl der Pulverspirale 800 UpM) gefördert. Bei einem Gesamtdurchsatz von ca. 500

kg/h wurden kontinuierlich 64 Gew.-% Schmelze mit 9 Gew.-% feinteiligem (Triphosphat N® von Hoechst - Knapsack) und 27 Gew.-% grobkörnigem Pentanatriumtriphosphat (Makrophos GH® von Benckiser - Knapsack) vermischt. Die resultierende Schmelzsuspension wurde in flexible Formen für 1 kg-Portionen abgegossen. Nach dem Erstarren und Abkühlen wurden Phosphaterhaltungsgrade von mehr als 70 % festgestellt.

Beispiel 2:

In einem Rührkessel wurde unter Steigern der Temperatur auf 62 °C eine Schmelze bestehend aus einem Gemisch aus

32 Gew.-Teilen Natriummetasilikatnonahydrat

4 Gew.-Teilen NaOH-Prills

11 Gew.-Teilen MCAS-Lösung

22 Gew.-Teilen Natriummetasilikat, wasserfrei

erhalten. Das wasserfreie Metasilikat löste sich während der Rührzeit von ca. 30 Minuten in dieser Rezeptur nur teilweise. Der ungelöste Anteil lag suspendiert vor. Die Schmelze wurde mit 62 °C in den FMC-Mischer geführt, dort mit 31 Gew.-% feinteiligem Pentanatriumtriphosphat vermischt und in 1 kg-Portionen abgegossen. Nach Abkühlen und Erstarren wurde ein Phosphaterhaltungsgrad von etwa 90 % ermittelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pentaalkalitrphosphat grobkörniges und feinteiliges Pentanatriumtriphosphat im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise 6 : 1 bis 2 : 1 einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pentanatriumtriphosphat möglichst wasserfrei und mit möglichst geringem Phase-I-Gehalt einsetzt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkalihydroxidhaltigen schmelzblockförmigen, homogenen und lagerstabilen Mitteln für das maschinelle Reinigen von Geschirr mit einem Gehalt an Alkalisilikaten und Wasser, vorzugsweise als Kristallwasser, Pentaalkalitrphosphat sowie gegebenenfalls einem weiteren Gehalt an aktivchlorabspaltenden Verbindungen und/oder organischen Komplexbildnern, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst eine Schmelze, bestehend aus Alkalisilikaten, Alkalihydroxiden und gegebenenfalls Wasser erzeugt und diese durch Kühlen oder Heizen auf 50 - 75 °C, temperiert, dann gegebenenfalls unter sorgfältiger Kontrolle bei einer Temperatur von 70 - 75 °C eine aktivchlorabspaltende Verbindung und/oder organische Komplexbildner einarbeitet, die erhaltene Schmelze gleichzeitig mit dem Pentaalkalitrphosphatanteil und gegebenenfalls weiteren üblichen Komponenten für derartige Mittel in einen Durchlaufmischer gibt, wobei sich die zusätzlichen festen, pulver-oder granulatformigen Rohstoffe in der Schmelze verteilen und das noch flüssige Gesamtgemisch unmittelbar anschließend in beliebig gestaltete, vorzugsweise flexible Formen gießt und in diesen zu Blöcken erstarren läßt.