

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **88108212.7**

Int. Cl. 4: **C11D 1/78 , C11D 17/00 ,  
C11D 3/36**

Anmeldetag: **21.05.88**

Priorität: **30.06.87 DE 3721461**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.01.89 Patentblatt 89/01**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB LI NL**

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

Erfinder: **Westermann, Lothar**  
**Ludwigstrasse 8**  
**D-5000 Köln(DE)**  
 Erfinder: **Ulrich, Hannsjörg, Dr.**  
**Von Bodelschwingh-Weg 47**  
**D-5042 Erftstadt(DE)**  
 Erfinder: **Klose, Werner, Dr.**  
**Grachtstrasse 14**  
**D-5042 Erftstadt(DE)**  
 Erfinder: **Pauli, Gabriele**  
**Alte Landstrasse 39**  
**D-5350 Euskirchen(DE)**

**Formstabile und spezifisch leichte alkalische Reinigungsmittel sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.**

Formstabile und spezifisch leichte alkalische Reinigungsmittel bestehen mindestens aus 2 bis 50 Gewichts% Alkaliphosphaten, 2 bis 50 Gewichts% Silikaten, 1 bis 60 Gewichts% Alkalihydroxiden und/oder Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten und enthalten zusätzlich 0,25 bis 10 Gewichts% Phosphorsäurepartialester.

Diese Reinigungsmittel werden hergestellt, indem man zunächst Phosphorsäurepartialester mit Wasser im Gewichtsverhältnis von (1 : 2) bis (1 : 80) unter intensivem Rühren verschäumt. Nachdem man die übrigen Komponenten unter Rühren oder Kneten in den Schaum eingearbeitet hat, verarbeitet man die resultierende Mischung zu Formlingen. Die Formlinge läßt man 0,5 bis 15 Stunden abbinden.

EP 0 297 273 A1

## Formstabile und spezifisch leichte alkalische Reinigungsmittel sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft formstabile und spezifisch leichte alkalische Reinigungsmittel, mindestens bestehend aus 2 bis 50 Gewichts% Alkaliphosphaten, 2 bis 50 Gewichts% Silikaten, 1 bis 60 Gewichts% Alkalihydroxiden und/oder Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Da pulverförmige Reinigungsmittel häufig stark staubende Produkte sind, welche darüber hinaus wegen ihres Gehaltes an hygroscopischen Bestandteilen, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkalimetasilikaten, zum Verbacken oder Verklumpen neigen, ist bereits vorgeschlagen worden, zur Verwendung an den Dosiergeräten von Melkmaschinen und gewerblichen Geschirrspülmaschinen -schmelzblockförmige Reinigungsmittel einzusetzen, welche durch Vergießen einer homogenen Masse in Formen erhalten wurden. Dabei werden entweder Alkalisilikat, Alkalihydroxid, Alkalitriphosphat und eine aktivchlorabspaltende Verbindung mit Wasser zu einer gießfähigen homogenen Masse angerührt (vergl. EP-OS 203 526); die gießfähige Masse kann auch frei von Alkalihydroxiden sein (vergl. US-PS 4 690 770); oder es werden Alkalisilikat, Alkalihydroxid, Alkalitriphosphat und ein organischer Komplexbildner gemeinsam bei etwa 60 °C aufgeschmolzen (vergl. DE-OS 3 519 353).

Nachteilig ist bei den bekannten -schmelzblockförmigen Reinigungsmitteln, daß sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit und wegen ihrer unterschiedlichen Ablösemengen nur mit speziellen Dosiersystemen verwendet werden können. Bei direkter Dosierung, beispielsweise in Geschirrspülmaschinen, löst sich ein Schmelzblock in der zur Verfügung stehenden Zeit nur unvollständig auf, was zwangsläufig eine verminderte Reinigungswirkung mit sich bringt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein mindestens aus Alkaliphosphaten, Silikaten, Alkalihydroxiden und/oder Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten bestehendes, formstabiles Reinigungsmittel sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, wobei das Reinigungsmittel eine geringe Dichte aufweist und bei Berührung mit Wasser leicht zerfällt. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Reinigungsmittel zusätzlich 0,25 bis 10 Gewichts% Phosphorsäurepartialester enthält. Das formstabile Reinigungsmittel gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch weitergebildet sein, daß

a) als Phosphorsäurepartialester Phosphorsäuremonoester, Phosphorsäurediester oder ihre Mischungen dienen;

b) die Phosphorsäurepartialester durch Umsetzung von Phosphorylierungsmitteln mit organischen Hydroxylverbindungen erhalten wurden;

c) als Phosphorylierungsmittel Polyphosphorsäuren verwendet sind;

d) als Phosphorylierungsmittel Diphosphor-pentoxid verwendet ist.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels kann dadurch gekennzeichnet sein, daß man den Phosphorsäurepartialester mit Wasser im Gewichtsverhältnis von (1 : 2) bis (1 : 80), vorzugsweise von (1 : 3,5) bis (1 : 72), unter intensivem Rühren verschäumt, daß man die übrigen Komponenten unter Rühren und/oder Kneten in den Schaum einarbeitet, daß man die resultierende Mischung zu Formlingen verarbeitet und daß man die Formlinge 0,5 bis 15 Stunden abbinden läßt.

Das genannte Verfahren kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

e) man die Formlinge durch Einfüllen der Mischung in Formen erhält;

f) man die Formlinge durch Strangpressen der Mischung erhält;

g) man die gepreßten Stränge in Stücke zerschneidet. Als Phosphorylierungsmittel zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Phosphorsäurepartialester können Polyphosphorsäuren verschiedener Kondensationsgrade verwendet werden; geeignete organische Hydroxylverbindungen sind beispielsweise Oligoglykolether von Alkoholen mit 6 bis 15 C-Atomen pro Molekül bzw. diesen entsprechende technische Mischungen von Alkoholen oder von (Alkyl-) Phenolen mit 6 bis 15 C-Atomen pro Molekül, jeweils mit 2 bis 12 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten pro Molekül des Alkyl- bzw. (Alkyl-) Aryloligoglykolethers. Als organische Hydroxylkomponenten für die Umsetzung mit den Phosphorylierungsmitteln können ferner Gemische von einwertigen organischen Hydroxylverbindungen der vorstehend beschriebenen Art mit mehrwertigen organischen Hydroxylverbindungen, beispielsweise nach der Arbeitsweise gemäß der DE-PS 26 45 211, zum Einsatz kommen.

Das Reinigungsmittel gemäß der Erfindung kann als Alkaliphosphate beispielsweise Mononatrium-Dihydrogen-monophosphat, Dinatrium-hydrogen-monophosphat, Trinatrium-monophosphat, Monokalium-dihydrogen-monophosphat, dikalium-hydrogen-monophosphat, Trikalium-monophosphat, Dinatrium-dihydrogen-diphosphat, Trinatrium-hydrogen-diphosphat, Tetranatrium-diphosphat, Tetrakalium-diphosphat, Pentanatrium-triphosphat, Pentakalium-triphosphat

oder hochmolekulare, wasserlösliche Polyphosphate wie Grahamsalz enthalten.

Als Silikate kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel Natriummetasilikat, Wasserglaslösungen im Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,0$  bis  $1 : 3,5$ , Schichtsilikate oder Zeolith A enthalten.

Das Reinigungsmittel gemäß der Erfindung kann Natrium- und/oder Kaliumhydroxid (wasserfrei oder als Monohydrat) sowie Natrium- oder Kaliumcarbonat enthalten.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann weiterhin Komplexbildner wie Phosphonate und/oder Natriumsalze der Ethylendiamintetraessigsäure oder der Nitrilotriessigsäure und/der komplexierende Carbonsäuren wie Citronensäure oder Weinsäure in Mengen von 0,5 bis 5 Gewichts% enthalten.

Weiterhin kann das Reinigungsmittel gemäß der Erfindung Tenside enthalten, beispielsweise Fettalkoholpolyglykoether mit 12 bis 18 C-Atomen und 3 bis 25 Mol Ethylenoxid, Ethylendiamin-Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte, Fettalkohol-Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte oder Blockpolymerisate aus Propylenoxid und Ethylenoxid.

Schließlich können in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel 0,1 bis 10 Gewichts% aktivsauerstoff- bzw. aktivchlorabspaltende Verbindungen wie Perborate, Persulfate, chlorierte Isocyanursäuren oder "Chloramin T" (N-Chlor-p-toluolsulfonsäureamid-Natrium) enthalten sein.

Bei der Herstellung der Reinigungsmittel gemäß der Erfindung wird durch das Verschäumen der Phosphorsäurepartialester eine Verdoppelung des Volumens erreicht. Die Volumenvergrößerung kann noch durch Zumischung gasabspaltender Mittel erhöht werden.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel schon mit einem sehr geringen Zusatz eines Phosphorsäurepartialesters ohne Verwendung weiterer Hilfsstoffe zur Stabilisierung des Schaumes oder zur Verdickung bzw. Dispergierung der Feststoffe oder als Abbindebeschleuniger stabile, beim Einbringen in Wasser leichtzerfallende Reiniger-Formlinge darstellen. Werden diese Reiniger-Formlinge in Wasser eingebracht, so zerfallen sie unmittelbar in ein grobkörniges Gemisch, welches sich wie ein Pulverprodukt auflöst.

Weiterhin ist überraschend, daß die Einarbeitung aktivchlorabspaltender Verbindungen in die Reinigungsmittel gemäß der Erfindung praktisch ohne Aktivchlorverluste möglich ist, obwohl in der Regel Substanzen mit Tensideigenschaften wie Phosphorsäurepartialester oder das zum Verschäumen benötigte Wasser einen raschen Zerfall beispielsweise von Dichlorisocyanuraten bewirken.

#### Beispiel 1

0,5 Gewichtsteile Phosphorsäurepartialester, 26,5 Gewichtsteile Wasser und 8,5 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat wurden unter Rühren mit einer Dissolverscheibe homogen vermischt und zu einem stabilen Schaum verarbeitet. In den Schaum wurden mit Hilfe eines Kneters 30,7 Gewichtsteile wasserfreies Natriummetasilikat, 7,7 Gewichtsteile hydratisiertes Pentanatrium-triphsphat und 26,1 Gewichtsteile nichthydratisiertes Pentanatrium-triphsphat (mit 40 % Phase I-Gehalt) eingetragen und homogenisiert, wobei die Temperatur der im Knetor befindlichen Masse unter  $60^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Die aus dem Knetor entnommene formbare Masse härtete bei Raumtemperatur nach etwa 24 Stunden aus; läßt man die Masse bei 60 bis  $80^\circ\text{C}$  altern, so wird ihre Aushärtung beschleunigt.

Die Dichte der aufgeschäumten Masse betrug unmittelbar nach ihrer Herstellung 0,78 kg/l. Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weist die resultierende Masse direkt nach ihrer Herstellung eine Dichte von 1,71 kg/l auf.

#### Beispiel 2

0,25 Gewichtsteile Phosphorsäurepartialester, 18 Gewichtsteile Wasser und 17 Gewichtsteile 50 gewichtsprozentige Natronlauge wurden vermischt und bei  $36^\circ\text{C}$  unter Rühren verschäumt. In den Schaum wurden 30,7 Gewichtsteile wasserfreies Natriummetasilikat, 7,7 Gewichtsteile hydratisiertes und 23,1 Gewichtsteile nichthydratisiertes Pentanatriumtriphsphat sowie 3 Gewichtsteile "Chloramin T" eingebracht und homogenisiert.

Die Dichte der aufgeschäumten Masse betrug unmittelbar nach ihrer Herstellung 0,93 kg/l. Nach 6 Wochen Alterung der Reiniger-Formlinge bei Raumtemperatur wurde ein Aktivchlorabbau von 11% ermittelt.

Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weist die resultierende Masse direkt nach ihrer Herstellung eine Dichte von 1,49 kg/l auf.

#### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

2,5 Gewichtsteilen Phosphorsäurepartialester  
28,0 Gewichtsteilen Wasser

31,5 Gewichtsteilen Natriummetasilikat, wasserfrei  
10,0 Gewichtsteilen hydratisiertem und  
28,0 Gewichtsteilen nichthydratisiertem Pentanatriumtriphsphat

bei 56 °C hergestellt.

Die Dichte der geschäumten Masse betrug unmittelbar nach ihrer Herstellung 0,62 kg/l, nach einer Alterungszeit von 20 Stunden bei 75 °C im Trockenschrank 0,525 kg/l. Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weist die Masse nach 20-stündiger Alterung bei 75 °C eine Dichte von 1,8 kg/l auf.

#### Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

0,5 Gewichtsteilen Phosphorsäurepartialester  
25,0 Gewichtsteilen Wasser  
14,0 Gewichtsteilen Natriummetasilikat, wasserfrei  
30,0 Gewichtsteilen nichthydratisiertem Pentanatrium-triphsphat mit ca. 40% Phase I  
20,0 Gewichtsteilen hydratisiertem Pentanatrium-triphsphat  
0,5 Gewichtsteilen Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz  
10,0 Gewichtsteilen Natriumperborat-Tetrahydrat  
bei 56 °C hergestellt.

Die Dichte der geschäumten Masse betrug nach ihrer 20-stündigen Trocknung bei Raumtemperatur 0,67 kg/l. Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weist die Masse nach 20-stündiger Trocknung bei Raumtemperatur eine Dichte von 1,4 kg/l auf.

#### Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

5,0 Gewichtsteilen Phosphorsäurepartialester  
17,0 Gewichtsteilen Wasser  
5,0 Gewichtsteilen Natriumdisilikat, wasserfrei  
50,0 Gewichtsteilen Pentanatrium-triphsphat  
12,5 Gewichtsteilen Nitrilotriessigsäure-Natriumsalz als 40 %ige wäßrige Lösung  
10,0 Gewichtsteilen "Chloramin T"  
bei 56 °C hergestellt.

Die Dichte der erfindungsgemäßen Reiniger-Formlinge betrug nach ihrer Alterung (24 Stunden bei Raumtemperatur) 1,17 kg/l.

Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so werden nach 24-stündiger Alterung bei Raumtemperatur Formlinge mit einer Dichte von 1,46 kg/l erhalten.

#### Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

5 1 Gewichtsteil Phosphorsäurepartialester  
10 Gewichtsteilen Wasser  
30 Gewichtsteilen Natriumhydroxid  
50 Gewichtsteilen Natriummetasilikat-Pentahydrat  
5 Gewichtsteilen Grahamsches Salz  
10 4 Gewichtsteilen Phosphonsäure (50 %ige Lösung)  
bei 56 °C hergestellt.

Die Dichte des resultierenden Reinigungsmittels betrug 1,4 kg/l.

15 Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weist das Mittel eine Dichte von 1,74 kg/l auf.

#### Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

0,5 Gewichtsteilen Phosphorsäurepartialester  
25 4,5 Gewichtsteilen Wasser  
20,0 Gewichtsteilen Natriumhypochlorit-Lösung  
30,0 Gewichtsteilen Natriumhydroxid  
24,0 Gewichtsteilen Schichtsilikat  
26,0 Gewichtsteilen Pentanatrium-triphsphat  
30 bei 58 °C hergestellt.

Die Dichte der Reiniger-Formlinge betrug nach 3 Wochen Alterung bei Raumtemperatur 1,48 kg/l.

35 Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weisen die Formlinge nach 3 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur eine Dichte von 1,92 kg/l auf.

#### Beispiel 8

Analog Beispiel 1 wurde ein Reinigungsmittel aus

1 Gewichtsteil Phosphorsäurepartialester  
20 Gewichtsteilen Wasser  
45 30 Gewichtsteilen Natriumhydroxid  
40 Gewichtsteilen Schichtsilikat  
5 Gewichtsteilen Natriumsulfat  
4 Gewichtsteilen Phosphonsäure  
bei 57 °C hergestellt.

50 Die Dichte der Reiniger-Formlinge betrug nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur 1,36 kg/l.

55 Ersetzt man in der Rezeptur den Phosphorsäurepartialester durch die gleiche Menge Wasser, so weisen die Formlinge nach zweiwöchiger Lagerung eine Dichte von 1,86 kg/l auf.

Alle erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, welche gemäß den Beispielen 1 bis 8 hergestellt

wurden, zerfielen 0,5 bis 2 Minuten, nachdem sie in Wasser eingetragen worden waren, und gingen in Abhängigkeit von der Temperatur des Wassers zügig in Lösung.

5

## Ansprüche

1. Formstabile und spezifisch leichte alkalische Reinigungsmittel, mindestens bestehend aus 10  
 2 bis 50 Gewichts% Alkaliphosphaten  
 2 bis 50 Gewichts% Silikaten  
 1 bis 60 Gewichts% Alkalihydroxiden und/oder Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten  
dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich 0,25 bis 15  
 10 Gewichts% Phosphorsäurepartialester enthalten sind.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorsäurepartialester Phosphorsäuremonoester, Phosphorsäurediester 20  
 oder ihre Mischungen dienen.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäurepartialester durch Umsetzung von Phosphorylierungsmitteln mit organischen Hydroxylverbindungen erhalten wurden. 25
4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorylierungsmittel Polyphosphorsäuren verwendet sind.
5. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphorylierungsmittel 30  
 Diphosphorpentoxid verwendet ist.
6. Verfahren zur Herstellung des Reinigungsmittels nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphorsäurepartialester mit Wasser im Gewichtsverhältnis von (1 : 2) bis (1 : 80), vorzugsweise von (1 : 3,5) bis (1 : 72), unter intensivem Rühren verschäumt, daß man die übrigen Komponenten unter Rühren und/oder Kneten in den Schaum einarbeitet, daß man die resultierende Mischung zu Formlingen verarbeitet und daß man die Formlinge 0,5 bis 15 Stunden abbinden läßt. 35  
 40
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formlinge durch Einfüllen der Mischung in Formen erhält. 45
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formlinge durch Strangpressen der Mischung erhält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die gepreßten Stränge in 50  
 Stücke zerschneidet.

55

5



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 8212

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	GB-A-1 379 377 (KNAPSACK-AG) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 13-42 *	1	C 11 D 1/78
A	---	2-4	C 11 D 17/00
Y	EP-A-0 203 523 (HENKEL) * ganzes Dokument * & DE - A - 3 519 353 (Cat. D)	1	C 11 D 3/36
A	---	6-9	
D,Y	EP-A-0 203 526 (HENKEL KGAA) * ganzes Dokument *	1	
A	---	6-9	
A	US-A-4 493 782 (S.C. WILLIAMSON) * Spalte 2, Zeilen 20-28; Ansprüche *	1-4	
A	---	1	
A	US-A-3 391 083 (R.R. IRANI et al.) * Spalte 6, Zeilen 7-17; Ansprüche *	1-5	
A	---		
A	US-A-4 070 298 (M. SCARDERA et al.) * Beispiele 1,2 *		
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 31-08-1988	Prüfer PELLI B
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	