

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 432 437 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90121008.8**

(51) Int. Cl.⁵ **C11D 3/37, C11D 3/10,
C11D 11/02**

(22) Anmeldetag: **02.11.90**

(30) Priorität: **10.11.89 DE 3937469**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.91 Patentblatt 91/25

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

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

(72) Erfinder: **Pioch, Lothar**
Nosthoffenstrasse 40
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Seiter, Wolfgang, Dr.**
Lorbeerweg 7
W-4040 Neuss 21(DE)
Erfinder: **Jahnke, Ulrich, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 5
W-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Hoffman, Ernst-Walter Dr.**
Itterstrasse 17
W-4040 Neuss 21(DE)

(54) **Granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv.**

(57) Ein durch Sprühtrocknung erhältliches granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv mit einem Gehalt an (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copoleeren (Meth-)Acrylsäure, (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet), (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet) und (d) 1 bis 7 Gew. % Wasser zeichnet sich durch günstige Korneigenschaften und gute Lagerbeständigkeit aus.

EP 0 432 437 A1

GRANULARES, ALKALISCHES, PHOSPHATFREIES REINIGUNGSADDITIV

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein granulares, phosphatfreies Reinigungsadditiv, das sich zum Reinigen harter Oberflächen, beispielsweise als Zusatzkomponente in Geschirrspülmitteln eignet. Aufgrund seiner guten Kalkbindungseigenschaften kann es als Zusatz zur Waschlauge in Hartwassergebieten verwendet werden und vermag die hierfür üblicherweise verwendeten Polymerphosphate zu ersetzen.

5 Mittel dieser Art eignen sich außerdem zur Vorbehandlung von hartem, für Hasch-, Spül- und Reinigungszwecke bestimmtem Wasser. Sie werden üblicherweise separat von granularen Hasch- und Reinigungsmitteln aufbewahrt und, je nach Bedarf, zusammen mit diesen in Hasch- oder Reinigungsprozessen eingesetzt. Sie verbessern im Sinne einer zusätzlichen Builderwirkung das Reinigungsvermögen des eigentlichen Hasch- und Reinigungsmittels und verhindern die Ausbildung harter Kalkniederschläge auf den Heizelementen bzw. auf der Textilfaser. Die Mittel können in besonderen Fällen granularen Reinigungsmitteln zuge-

10 mischt oder mit diesen zusammen weiterverarbeitet werden, wobei sie deren Rieseigenschaften und Einspülverhalten vorteilhaft beeinflussen bzw. eine störungsfreie Weiterverarbeitung ermöglichen.

Bestandteil vieler derartiger Mittel sind Salze polymerer aliphatischer Carbonsäuren. Hierzu zählen insbesondere Salze der Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie von Copolymeren dieser beiden

15 Säuren mit Maleinsäure und/oder Vinylestern. Es bereitet keine Schwierigkeiten, lagerbeständige Granulate herzustellen, die bis zu ca. 15 Gew.-% derartiger Polymersalze enthalten. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Granulate wasserunlösliche, feinteilige Zeolithe bzw. Tone enthalten. Granulate mit höheren Anteilen an solchen Salzen lassen sich nach bisheriger Kenntnis nicht ohne weiteres in stabile Granulate überführen, insbesondere dann nicht, wenn sie keine wasserbindenden oder wasserabweisenden Mischungsbestandteile enthalten oder ausschließlich mit wasserlöslichen Neutralsalzen oder Buildersalzen vermischt sind.

20

In DE 21 00 500-82 (US 3 933 673) wird zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen, die Polymeren als freie Säuren oder teilneutralisierte Salze mit einem Neutralisationsgrad von maximal 60 % einzusetzen bzw. aus ihren wäßrigen Lösungen durch Heißsprühtrocknen in körnige Produkte zu überführen. Wie jedoch

25 in diesem Dokument betont wird, entfalten die polymeren Carbonsäuren ihre volle Wirkung nur als vollständig neutralisierte Salze. Das zur Neutralisation benötigte Alkali muß daher den sauren Granulaten nachträglich zugemischt werden, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt erfordert und die Gefahr birgt, daß sich die Gemische beim Transport teilweise entmischen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß definierte Salzgemische mit einem vergleichsweise hohen

30 Gehalt an Salzen polymerer Carbonsäuren hergestellt werden können, die als Granulate lagerbeständig und gut rieselfähig sind und somit nicht die Nachteile der bekannten Mittel besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist ein granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv, enthaltend im wesentlichen

- (a) 35 bis 60 Gew. -% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
- 35 (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
- (d) 1 bis 7 Gew. -% Wasser.

Im Rahmen bevorzugter Ausführungsformen betragen die Anteile der Komponenten:

- 40 (a) 40 bis 55 Gew. -%, insbesondere 45 bis 52 Gew. -%,
- (b) 30 bis 45 Gew. -%, insbesondere 30 bis 38 Gew. -%,
- (c) 5 bis 15 Gew. -%, insbesondere 5 bis 10 Gew. -%,
- (d) 2 bis 6 Gew. -%, insbesondere 3 bis 5 Gew. -%.

Die Komponente (a) besteht aus homopolymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. Geeignete Homopolymere sind Polymethacrylsäure und bevorzugt Polyacrylsäure, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Herden ausschließlich homopolymere Polyacrylsäuren (in Salzform) verwendet, beträgt deren Molekulargewicht im Interesse einer guten Rieselfähigkeit und Lagerbeständigkeit vorzugsweise 1 000 bis 80 000 (auf Säure bezogen).

45

Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und vorzugsweise der Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25551-81 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in den 60 bis 85 Gew. -% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew. -% Maleinsäure vorliegen. Ihr Molekulargewicht, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000.

50

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische verschiedener Homo- und Copolymerer einsetzen, insbesondere Gemische aus homopolymerer Acrylsäure und den vorstehend beschriebenen Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 96 Maleinsäure. Derartige Gemische, die sich durch günstige Korneigenschaften und hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen, können zum Beispiel aus 10 bis 50 Gew.-%
 5 homopolymerer Acrylsäure und 90 bis 50 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren bestehen. In diesen Gemischen können auch hochpolymere Polyacrylsäuren mitverwendet werden, die bei alleinigem Einsatz etwas mehr zum Kleben bzw. Zerfließen der Körner neigen als niedermolekulare Polyacrylate

Das Natriumcarbonat (b) und das Natriumsulfat (c) werden in wasserfreier Form eingesetzt. Bei Anteilen an Natriumcarbonat von ca. 40 Gew.-% und mehr empfiehlt es sich, den Hassergehalt (d) der Mittel auf
 10 weniger als 6 Gew.-% zu senken oder den Anteil an Natriumsulfat etwas höher zu wählen, beispielsweise im Bereich 8 bis 15 Gew.-%. Anteile an Natriumsulfat von über 10 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 20 Gew.-% verbessern grundsätzlich die Korneigenschaften und die Lagerbeständigkeit der Mittel. Andererseits ist Natriumsulfat bei der Anwendung der Mittel unwirksamer Ballaststoff, weshalb sein Anteil möglichst gering sein sollte. Es ist sehr überraschend, daß bereits Anteile von 5 bis 6 Gew.-% (c) ausreichen, um Mittel mit
 15 einem Gehalt von ca. 50 Gew.-% (a), ca. 40 Gew.-% (b) und ca. 4 Gew.-% (d) zu stabilisieren und gute Rieseigenschaften zu gewährleisten.

Weiterhin können die Mittel noch Minderbestandteile, wie Farbstoffe und Farbpigmente, enthalten und einheitlich oder gesprenkelt angefärbt sein. Der Anteil derartiger Minderbestandteile liegt deutlich unter 1 Gew.-%.

Die mittlere Korngröße des Mittels beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm nicht mehr als 2 Gew.-% und oberhalb 2 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 1,6 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 und 2,4 mm nicht mehr als
 25 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Größere Anteile an Feinkorn führen in der Regel zu einer Verschlechterung des Einspülverhaltens. Das Schüttgewicht beträgt 350 bis 550 g/l.

Die Herstellung der Granulate erfolgt durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Slurries. Die Slurrykonzentration liegt zwischen 50 und 68 Gew.-% (nichtwäßriger Anteil), vorzugsweise zwischen 55 und 60 Gew.-%, wobei die Viskosität der Paste maßgebend ist, die 10 000 mpa*s nicht überschreiten sollte und vorteilhaft 2
 30 500 bis 6 000 mpa*s beträgt. Die Temperatur des Slurries liegt üblicherweise zwischen 50 und 100 °C. Der Druck an den Sprühdüsen beträgt im allgemeinen 30 bis 80 bar, vorzugsweise 40 bis 70 bar. Die Temperatur der im Gegenstrom geführten Trockengase, in der Eingangszone des Sprühturms, d.h. im sogenannten Ringkanal, liegt vorteilhaft zwischen 200 und 320 °C, insbesondere zwischen 220 und 300 °C. Im Bereich des Turmaustritts soll sie zwischen 100 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 110 und 125 °C
 35 liegen. Derart vergleichsweise hohe Betriebstemperaturen sind für die Herstellung eines einwandfreien Produktes von Vorteil und trotz des hohen Anteils an brennbarer organischer Substanz im Sprühprodukt nicht kritisch, da die Selbstzündungstemperatur oberhalb 330 °C liegt. Im Interesse günstiger Korneigenschaften wird die Trocknung vorzugsweise so geleitet, daß die Hasserbindung auf weniger als 1 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat, insbesondere auf 0,3 bis 0,7 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat gesenkt wird. Zur
 40 Sprühtrocknung können übliche Sprühtrocknungsanlagen (Sprühtürme) eingesetzt werden, wobei die Sprühdüsen in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein können.

Das den Turm verlassende Sprühgut kann, gegebenenfalls nach Kühlung mit strömender Luft, unmittelbar weiterverarbeitet bzw. abgepackt werden. Die Granulate sind hervorragend rieselfähig und rückstandslos in Hasch- und Spülmaschinen einspülbar und behalten diese vorteilhaften Eigenschaften auch nach längerer
 45 Lagerzeit.

Beispiele

- 50 1. Ein granulares Mittel der Zusammensetzung (in Gew.-%)
 50,0 % Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (MG = 70 000) in Form des Na-Salzes
 36,3 % Natriumcarbonat
 10,0 % Natriumsulfat
 3,7 % Hasser
 55 wurde wie folgt hergestellt:

Ein Slurry, der die vorgenannten Feststoffe und 44,5 Gew.-% Wasser enthielt und eine Viskosität von 4 500 mpa*s bei der Verarbeitungstemperatur von 63 °C aufwies, wurde mit einem Druck von 40 bar über Düsen in einen Trockenturm versprüht. Das im Gegenstrom geführte Trockengas wies eine Temperatur von

240 °C im Ringkanal und 120 °C im Bereich des Turmaustritts auf. Das Sprühprodukt war hervorragend rieselfähig und wies ein Schüttgewicht von 450 g/l auf. Durch Siebanalyse wurde die folgende Kornverteilung ermittelt (> = größer als, < = kleiner als)

5

mm	> 1,6	> 0,8	> 0,4	> 0,2	> 0,1	< 0,1
Gew. -%	1	10	35	40	11	3

10 Der Staubanteil (< 0,05 mm) lag unter 0,02 Gew.-%. Die Wasserbindung betrug 0,6 Mol Wasser pro Mol Natriumcarbonat.

2. Hie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein rieselfähiges, lagerbeständiges Granulat folgender Zusammensetzung durch Sprühtrocknung hergestellt:

50,0 Gew.-% Na-Salz des Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers,

15 40,8 Gew.-% Natriumcarbonat,

5,0 Gew.-% Natriumsulfat,

4,2 Gew.-% Hasser.

Produktionsbedingungen: Wassergehalt des Slurries 45 Gew.-%, Slurry-Temperatur 64 °C, Viskosität 400 mpa*s, Sprühdruk 45 bar, Trockengastemperatur Eingang 270 °C, Ausgang 118 °C, Hasserbindung

20 0,59 mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat. Das Schüttgewicht betrug 440 g/l.

Siebanalyse:

mm	> 1,6	> 0,8	> 0,4	> 0,2	> 0,1	< 0,1
Gew. -%	0	5	29	45	18	3

25

Der Staubanteil lag unter 0,02 Gew.-%. Das Sprühprodukt zeigte eine gleich gute Rieselfähigkeit wie das Produkt gemäß Beispiel 1, jedoch nahm sie im Verlauf einer mehrwöchigen Lagerung geringfügig ab. Das Produkt eignet sich daher insbesondere als Zumischkomponente zu granularen Reinigungsmitteln bzw. zur Weiterverarbeitung zu granularen Geschirrspülmitteln, wobei diese geringe, sich erst nach längerer Lagerung ausbildende Tendenz zur verringerten Rieselfähigkeit nicht mehr auftrat.

30

Vergleichsversuche

35

Wie im vorstehenden Beispiel 1 beschrieben, wurden Sprühprodukte der folgenden Zusammensetzung hergestellt (in Gew.-%):

A) 50,0 % Na-Salz des Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers,

40 45,3 % Natriumcarbonat,

4,7 % Wasser.

B) 30,0 % Na-Salz des Copolymers,

54,8 % Natriumcarbonat,

5,0 96 Natriumsulfat,

45 10,2 % Wasser (Hasserbindung 1,07 Mol pro Mol Natriumcarbonat):

In Versuch A wurden die gleichen Sprühbedingungen angewandt wie im Beispiel 1 beschrieben, im Versuch B lag die Turmaustritts-Temperatur der Trockengase bei 90 °C. Beide Sprühprodukte bestanden aus klebrigen, bereits unter leichtem Druck verformbaren Körnern. Das Rieselverhalten war unbefriedigend und bei dem Versuch, die Produkte zusammen mit weiteren Reinigungsmittelbestandteilen zu stabilen Granulaten weiterzuverarbeiten, traten Störungen infolge Anklebungen an den Mischorganen und der Innenwand des Granuliermischers auf.

50

Ansprüche

55 1. Granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv enthaltend im wesentlichen

(a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,

(b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),

- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
 (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 40 bis 55 Gew.-% der Komponente (a),
 5 30 bis 45 Gew.-% der Komponente (b),
 5 bis 15 Gew.-% der Komponente (c),
 2 bis 6 Gew.-% der Komponente (d).
3. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 45 bis 52 Gew.-% der Komponente (c),
 10 30 bis 38 Gew.-% der Komponente (b),
 5 bis 10 Gew.-% der Komponente (c),
 3 bis 5 Gew.-% der Komponente (d).
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente
 (a) aus den Natriumsalzen der Polyacrylsäure und/oder von Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-%
 15 Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maloinsäure besteht.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt
 so bemessen ist, daß die Wasserbindung 0,3 bis 0,7 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat beträgt.
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße
 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm nicht mehr als 2 Gew.-% und oberhalb 2
 20 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach Anspruch 6, in dem mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner
 eine Größe von 0,2 bis 1,6 mm aufweisen, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht
 mehr als 3 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 und 2,4
 mm nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch
 Sprühtrocknung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Slurry, enthaltend 50 bis 68 Gew.-% an nichtwäß-
 rigen Komponenten, versprüht und mit im Gegenstrom geführten Heizgasen trocknet, wobei die Temperatur
 des Trockengases im Bereich des Turmaustritts 100 bis 130 °C beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizgas in der Eingangszone des Turmes
 30 eine Temperatur von 200 bis 320 °C aufweist.
10. Verwendung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Mischungsbestandteil
 oder Granulatkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 1008

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 221 776 (UNILEVER) * Seite 3, Zeilen 10-33; Seite 4, Zeilen 28-43; Beispiele * - - -	1.4.10	C 11 D 3.37 C 11 D 3.10 C 11 D 11 02
A	EP-A-0 243 908 (HENKEL) * Ansprüche 1,4,6 * - - -	1.4.6,7	
A	US-A-4 399 048 (W. GANGWISCH et al.) * Spalte 14, Zeilen 4-49 * - - -	1.8,9	
D,A	US-A-3 933 673 (R. DAVIES) - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		20 März 91	MONTERO LOPEZ B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			