



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 591 282 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.09.95**

Int. Cl.⁶: **C11D 17/00**, C11D 3/37,
C11D 3/10

Anmeldenummer: **92912460.0**

Anmeldetag: **19.06.92**

Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/01387

Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/00419 (07.01.93 93/02)

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINIGUNGSMITTELTABLETTE FÜR DAS MASCHINELLE GESCHIRRPÜLEN.

Priorität: **27.06.91 DE 4121307**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.09.95 Patentblatt 95/37

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

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 000 076 EP-A- 0 224 129
EP-A- 0 264 701 EP-A- 0 355 626
EP-A- 0 395 333 EP-A- 0 432 437
WO-A-91/15568 GB-A- 2 234 980

Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

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

Erfinder: **KRUSE, Hans**
Am Hallenbad 44

D-4052 Korschenbroich (DE)

Erfinder: **JACOBS, Jochen**

Teschensudberg 50

D-5600 Wuppertal 12 (DE)

Erfinder: **BEAUJEAN, Hans-Josef**

Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43

D-41539 Dormagen (DE)

Erfinder: **HÄRER, Jürgen**

Johannes-Hesse-Strasse 3

D-4000 Düsseldorf 13 (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 591 282 B1

Beschreibung

Maschinelles Geschirrspülen besteht im allgemeinen aus einem Vorspülgang, einem Reinigungsgang, einem oder mehreren Zwischenspülgängen, einem Klarspülgang und einem Trocknungsgang. Dies gilt für das maschinelle Spülen sowohl im Haushalt als auch im Gewerbe.

Bisher ist es überwiegend üblich, in Haushaltsgeschirrspülmaschinen, im folgenden als HGSM bezeichnet, das Reinigungsmittel in einem Dosierkästchen zu bevorraten, das sich meist in der Tür der Maschine befindet und sich zu Beginn des Reinigungsganges automatisch öffnet. Der zuvor ablaufende Vorspülgang wird dabei ohne Wirksubstanz, also ausschließlich mit dem zu laufenden Leitungswasser betrieben.

Bei einer gewerblichen Geschirrspülmaschine, im folgenden als GGSM bezeichnet, entspricht die sogenannte Vorabräumzone im Prinzip dem Vorspülgang einer HGSM. Beim maschinellen Spülen in Großküchen wird das der Reinigungszone zudosierte Reinigungsmittel durch Überlauf schon in der Vorabräumzone zur unterstützenden Reinigung der anhaftenden Speisereste eingesetzt. Es gibt zwar auch GGSM, bei denen die Vorabräumzone nur mit Frischwasser betrieben wird, eine Vorabräumzone mit Reinigungsmittelzusatz ist aber effektiver als eine Vorabräumung allein mit Frischwasser.

Man hat das Wirkungsprinzip der Vorabräumzonenreinigung von GGSM auch schon auf HGSM übertragen und eine Zudosierung von Reinigungsmitteln bereits zum Vorspülgang ermöglicht, indem man die Dosierung von Reinigungsmitteln in Tablettenform vornahm und eine oder mehrere geeignete Tabletten beispielsweise in einem freien Teil des Besteckkorbes, aber auch an anderer Stelle in der Maschine positionierte, wodurch sie sowohl im Vorspülgang als auch im eigentlichen Reinigungsgang, also bifunktional, wirken konnten.

Der Einsatz solcher tablettenförmiger Reinigungsmittel ist beispielsweise in der DE-A-35 41 145 beschrieben. Dabei handelt es sich um einheitlich zusammengesetzte Reinigungsmitteltabletten mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen, die übliche alkalisch reagierende Komponenten, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetasilikate und Pentaalkalitriphosphate, Aktivchlorverbindungen und Tablettierungsmittel enthalten, und bei denen die Alkalimetasilikate aus einem Gemisch aus "Natriummetasilikatnonahydrat" ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und wasserfreiem Natriummetasilikat und das Pentaalkalitriphosphat aus wasserfreiem Pentanatriumtriphosphat besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von wasserfreiem Natriummetasilikat : Natriummetasilikatnonahydrat zwischen 1 : 0,3 und 1 : 1,5 liegt und das Gewichtsverhältnis von Pentanatriumtriphosphat zu Natriummetasilikat, jeweils wasserfrei, 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,7 beträgt.

Derartige Tabletten besitzen ein solches breites Löseprofil, daß sie bereits im Vorspülgang einer HGSM vom zulaufenden Leitungswasser zu mindestens 10 Gew.-% aufgelöst werden, dabei in der Spülflotte einen pH-Wert von mindestens 10,0 entwickeln und bei guter Warmwasserlöslichkeit zu noch mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, für den Reinigungsgang zu Verfügung stehen.

Unter Löseprofil wird das Gewichtsverhältnis von unter den Bedingungen des Vorspülganges von üblichen HGSM gelösten Anteilen der Tablette zur gesamten Tablette verstanden.

Die bekannten Tabletten enthalten jedoch noch Phosphate, die wie man weiß unerwünscht sind.

Es sind aber auch schon phosphatfreie Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen im Handel (z. B. Hui Spül-Tabs der Firma Roth GmbH, Bad Ems), die im wesentlichen Silikate, nichtionische Tenside, organische Komplexbildner und Percarbonat enthalten. Bei einer Placierung dieser Tabletten innerhalb der Maschine (z. B. im Besteckkorb) lösen sie sich jedoch schon während des Vorspülganges weitestgehend bis vollständig auf, so daß im eigentlichen Reinigungsgang praktisch kein Reinigungsmittel mehr zur Verfügung steht. Darüber hinaus ist die Stabilität dieser Tabletten nicht befriedigend.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-40 10 524 werden stabile, bifunktionelle, phosphatfreie Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an Silikat, schaumarmen nichtionischen Tensiden, organischen Komplexbildnern, Bleichmitteln und Wasser beschrieben, die organische Komplexbildner gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-39 37 469 in Form eines granularen, alkalischen Reinigungsadditivs, bestehend aus Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasser enthalten. Bei der Herstellung der Tabletten wurden die granularen alkalischen Reinigungsadditive mit den übrigen meist pulverförmigen Rezepturbestandteilen mechanisch gemischt und in an sich bekannter Weise verpreßt.

Der vorliegenden Erfindung lag nun einem Markttrend folgend die Aufgabe zugrunde, eine stabile, bifunktionelle, phosphat- und metasilikatfreie niederalkalische Reinigungsmitteltablette mit breitem Löseprofil für das maschinelle Geschirrspülen herzustellen, die bereits im Vorspülgang einer HGSM vom zulaufenden Leitungswasser zu mindestens 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% aufgelöst wird, dabei in der Spülflotte einen pH-Wert von höchstens etwa 10,5 entwickelt und bei guter Warmwasserlöslichkeit zu noch mindestens 50 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% für den Reinigungsgang zur Verfügung steht.

Zur Herstellung der bekannten Reinigungsmittletabletten wurden Pulvergemische verpreßt, die neben Hydratwasser enthaltendem Natriummetasilikatnonahydrat noch wasserfreies Natriummetasilikat enthielten. Diese Kombination aus Wasser enthaltenden Substanzen und Substanzen, die Wasser aufnehmen können, führte zu einer Steigerung der Bruchstabilität der Tabletten bei Lagerung. Da die erfindungsgemäßen Tabletten wegen der geforderten geringen Alkalität keinen der vorstehend genannten Rohstoffe enthalten können, sind sie nach dem Verpressen gemäß dem Stand der Technik aus Pulvergemischen oder auch Pulvergemischen mit granularem Anteil nicht bruchstabil genug.

Es wurde nun gefunden, daß man zu stabilen, bifunktionellen, phosphat- und metasilikatifreien, niederalkalischen Reinigungsmittletabletten, die in der Spülflotte einen pH-Wert von höchstens etwa 10,5 entwickeln, für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Gerüstsubstanzen, schaumarmen Tensiden, Bleichmitteln, gegebenenfalls Enzymen, Bleichaktivatoren, Duft- und Farbstoffen kommt, wenn man das als Teil der Gerüstsubstanzen dienende Natriumcarbonat in wasserfreier Form einsetzt, es zunächst in einem Mischgang, vorzugsweise allein oder mit den anderen Gerüstsubstanzen und den festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure zusammen mit der für die Teilhydratisierung des wasserfreien Natriumcarbonats erforderlichen Menge Wasser von etwa 5-40, vorzugsweise etwa 7-20 Gew.-%, bezogen auf das als Gerüstsubstanz eingesetzte wasserfreie Natriumcarbonat, versetzt, anschließend die restlichen Stoffe der Mischung zufügt und das so erhaltene Gemisch auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt. Die erfindungsgemäß hergestellten lagerstabilen Tabletten besitzen eine hohe Bruchfestigkeit (größer 140 N bei einem Durchmesser von etwa 30 bis 40 mm und einer Dichte von etwa 1,4 bis 1,7 g/cm³), die bei Lagerung ebenfalls stabil bleiben und sich dabei innerhalb kurzer Zeit noch deutlich erhöhen kann.

Die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure können als handelsübliche Pulver bzw. Granulate oder als sogenanntes Reinigungsadditiv eingesetzt werden.

Das Reinigungsadditiv und seine Herstellung sowie seine Verwendung in Geschirrspülmitteln ist Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-39 37 469. Der Einsatz in Tabletten wird dort nicht genannt. Es besteht aus

(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) und

(d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser,

vorzugsweise

(a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%,

(b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%,

(c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, und

(d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% der genannten Verbindungen.

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). Werden 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).

Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und vorzugsweise Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP-B-25 551 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 denen 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.

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 % Maleinsäure. Derartige Gemische, die sich durch günstige Korneigenschaften und hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen, können zum Beispiel aus 10 bis 50 Gew.-% 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.

Die Polycarboxylate werden als Pulver, vorzugsweise aber als Granulat eingesetzt. Zu den brauchbaren Polyacrylaten gehören beispielsweise die Sokalane^R CP 10, PA 10 und PM 10 der Firma BASF, Alcosperse^R der Firma Alco: Alcosperse^R 102, 104, 106, 404, 406), Acrysole^R der Firma Norsohaas: Acrysole^R A 1N, LMW 45 N, LMW 10 N, LMW 20 N, Degapas^R der Firma Degussa: Degapas^R 4104 N, Good-Rite^R der Firma Goodrich: Good-Rite^R K-XP 18, K 739 und K 7200 N. Auch Copolymere (Polyacrylsäure und Maleinsäure) können eingesetzt werden, beispielsweise Sokalane^R der Firma BASF: Sokalan^R CP 5, CP 7, Acrysole^R der Firma Norsohaas: Acrysol^R QR 1014 und SP O2N, Alcosperse^R der Firma Alco: Alcosperse^R 175. 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 Wassergehalt (d) der Additive auf 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.-%, vorzugsweise 15 bis 20 Gew.-%, verbessern grundsätzlich die Korneigenschaften und die Lagerbeständigkeit der Additive. Andererseits ist Natriumsulfat bei der Anwendung der Additive unwirksamer Ballaststoff, weshalb sein Anteil möglichst gering sein sollte. Es ist sehr überraschend, daß bereits Anteile von 5 bis 6 Gew.-% (c) ausreichen, um Additive mit 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 Reinigungsadditive noch Minderbestandteile wie Farbstoffe und Farbpigmente enthalten und einheitlich oder gesprenkelt angefärbt sein. Der Anteil derartiger Minderbestandteile liegt deutlich unter 1 Gew.-%.

Als Gerüstsubstanzen können neben den Alkalcarbonaten noch Natriumcitrate, Nitrilotriacetat, Phosphonate und Alkalidisilikate dienen. Sie binden zusammen mit dem polycarboxylathaltigen Reinigungsadditivanteil durch Komplexbildung bzw. Dispergierung Härtebildner wie Calcium- und Magnesiumionen aus dem Wasser bzw. aus den Speiseresten, und sie verhindern damit die Bildung von Kalkbelägen in der Spülmaschine und auf dem Geschirr. Sie können als wasserfreie und/oder als Hydratsalze eingesetzt werden. Als Alkalicarbonat wird vorzugsweise Natriumcarbonat beliebiger Qualität eingesetzt, wie z. B. calcinierte Soda, verdichtete Soda und auch Na-Hydrogencarbonat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Bevorzugtes Phosphonat ist das Tetranatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-di-phosphonsäure (Turpinal^R 4 NZ der Firma Henkel). Als Disilikat eignet sich getrocknetes Wasserglas mit dem Modul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 2-2,5$, (z. B. Portil^R A bzw. AW der Firma Henkel, Britesil^R H 24 bzw. C 24 der Firma Akzo).

Als schaumarme Tenside, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste und als Preßhilfsmittel dienen, werden vorzugsweise extrem schaumarme nichtionische Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Ihr Anteil am Gesamtgewicht der fertigen Tabletten beträgt im allgemeinen 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül und dann gegebenenfalls noch 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablette, an Entschäumungsmitteln wie z. B. Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkoholen und hydrophobierter Kieselsäure zusetzen.

Als Bleichmittel sind nunmehr vorzugsweise Aktivsauerstoffträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für HGSM. Dazu gehören in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat sowie Natriumpercarbonat und Natriumcaroat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60 °C, den Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, zweckmäßig noch sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen bevorzugt TAED (Tetraacetyldiamin), PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid).

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste können noch Enzyme wie Proteasen und Amylasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP^R der Firma Henkel, Optimase^R -M-440, Optimase^R -M-330, Opticlean^R -M-375, Opticlean^R -M-250 der Firma Solvay Enzymes, Maxacal^R CX 450.000, Maxapem^R der Firma Ibis, Savinase^R T der Firma Novo oder Esperase^R T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl^R 60 T, 90 T der Firma Novo, Amylase-LT^R der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl^R P 5000 der Firma Ibis.

Den Tablettenmischungen können auch übliche oxidationsstabile Farb- und Duftstoffe zugefügt werden. Aus ästhetischen Gründen kann man die Tabletten bei sonst gleicher Zusammensetzung auch in farbigen Schichten verpressen.

Der Einsatz von Tablettierungshilfsmitteln, wie Formtrennmitteln, beispielsweise Paraffinöl, ist zum Verpressen der erfindungsgemäßen Tabletten nicht erforderlich und kann meist weggelassen werden, wenn

die Tablettenmischungen nichtionische Tenside enthalten, die diese Aufgabe im wesentlichen übernehmen. Zwecks Einstellung des gewünschten pH-Wertes wird vorzugsweise Na-hydrogencarbonat verwendet.

Für Rahmenrezepturen der erfindungsgemäß hergestellten Reinigungsmittletabletten kommen etwa folgende Bereiche in Betracht:

5

10

15

20

Bestandteile	Bereich	bevorzugter Bereich
granulares Reinigungsadditiv	5 - 30 %	6 - 25 %
Trinatriumcitratdihydrat	5 - 40 %	9 - 30 %
Nitrilotrinatriumacetat	0 - 25 %	0 - 20 %
Natriumphosphonat	0 - 10 %	0 - 5 %
Natriumcarbonat, wasserfrei	5 - 60 %	10 - 50 %
Natriumdisilikat	0 - 60 %	2 - 30 %
Natriumhydrogencarbonat	0 - 60 %	0 - 45 %
Natriumperboratmonohydrat	3 - 15 %	5 - 10 %
Tetraacetyethylendiamin	0,5 - 4 %	1 - 2 %
nichtionisches Tensid	0 - 4 %	1 - 2 %
Protease	0,1 - 1 %	0,2 - 0,5 %
Amylase	0,1 - 1 %	0,2 - 0,5 %
Duftstoff	0 - 1 %	0,1 - 0,5 %
Wasser	3 - 10 %	4 - 6 %

Die mittlere Korngröße der granularen Reinigungsadditive beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm zweckmäßig 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 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Das Schüttgewicht beträgt etwa 350 bis 550 g/l.

Die Herstellung der granularen Reinigungsadditive 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 2 500 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 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 Selbstentzündungstemperatur oberhalb 330 °C liegt. Im Interesse günstiger Korneigenschaften wird die Trocknung vorzugsweise so geleitet, daß die Wasserbindung auf weniger als 1 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat gesenkt wird. Zur Sprühtrocknung können übliche Sprühtrocknungsanlagen (Sprühtürme) eingesetzt werden, wobei die Sprühdüsen in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein können.

Das den Turm verlassende Sprühgut wurde, gegebenenfalls nach Kühlung mit strömender Luft, mit den übrigen Tablettenbestandteilen wie beschrieben gemischt und dann insgesamt auf herkömmlichen Tablettenpressen mit einem Preßdruck von 200 bis 1 500 · 10⁵, vorzugsweise 300 bis 1000 · 10⁵ Pa verpreßt. Das Verpressen konnte ohne Matrizenschmierung in bekannter Weise mit Hilfe von handelsüblichen Excenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen erfolgen. Es wurden keine Anbackungen des Tablettengemisches an den Preßwerkzeugen beobachtet. Mit hartem Kunststoff beschichtete Werkzeuge lieferten, ebenso wie unbeschichtete, Tabletten mit glatten Oberflächen, so daß auch in den meisten Fällen auf eine Beschichtung der Stempel mit weichem Kunststoff verzichtet werden konnte.

Die Preßbedingungen wurden im Hinblick auf die Einstellung des gewünschten Löseprofils bei gleichzeitig ausreichender Tablettenhärte optimiert. Als Maß für die Tablettenhärte kann die Biegefestigkeit dienen (Methode: vergleiche Ritschel. Die Tablette, Ed. Cantor, 1966, S. 313). Ausreichend stabil sind danach unter simulierten Transportbedingungen Tabletten mit einer Biegefestigkeit größer als 100 N, vorzugsweise größer als 150 N. Die Biege- bzw. Bruchfestigkeit der Tabletten kann unabhängig von ihrem Format durch den Grad der Verdichtung, d. h. den Preßdruck gesteuert werden.

Entsprechende Tablettenhärten wurden bei den vorstehend angegebenen Preßdrücken erreicht. Löslichkeitsdifferenzen können bei unterschiedlichen Zusammensetzungen durch Varianten des Preßdrucks in Grenzen ausgeglichen werden.

Das spezifische Gewicht der Preßlinge lag dabei zwischen etwa 1,2 und 2 g/cm³, vorzugsweise zwischen etwa 1,4 bis 1,8 g/cm³. Die Verdichtung beim Preßvorgang bewirkte Änderungen der Dichte, die von etwa 0,4 bis 1,2 g/cm³, vorzugsweise etwa 0,6 bis 1,0 g/cm³ auf etwa 1,2 bis 2,0 g/cm³, vorzugsweise etwa 1,4 bis 1,6 g/cm³ stieg.

Auch die Form der Tablette kann die Bruchfestigkeit und die Lösegeschwindigkeit über die dem H₂O-Angriff ausgesetzte äußere Oberfläche beeinflussen. Aus Stabilitätsgründen wurden zylindrische Preßlinge mit einem Durchmesser/Höhe-Verhältnis von etwa 0,6 bis 4,0 : 1 hergestellt.

Zur Messung der Bruchfestigkeit wurde die Tablette durch einen Keil belastet. Die Bruchfestigkeit entspricht dem Gewicht der keilförmigen Belastung, das zum Bruch der Tablette führt.

Die Mengen des zu verpressenden Substanzgemisches für die Einzeltabletten können in technisch sinnvollen Grenzen beliebig variiert werden. Je nach ihrer Größe kommen vorzugsweise 1 bis 2 oder aber auch mehr Tabletten pro Maschinenfüllung zur Anwendung, um den gesamten Reinigungsprozeß mit dem notwendigen Aktivsubstantgehalt an Reinigungsmittel zu versehen. Bevorzugt werden Tabletten von etwa 20 bis 40 g Gewicht und einem Durchmesser von etwa 35 bis 40 mm, von denen jeweils eine eingesetzt werden muß.

Wurde Na-carbonat nicht hydratisiert oder als Vollhydrat eingesetzt, war die Qualität der aus der Mischung gewonnenen Tabletten für den Handel unbrauchbar, da sie u. a. eine zu geringe Bruchfestigkeit aufwiesen. Auch kam es beim Tablettieren zum Anbacken der Mischungen am Oberstempel der Pressen.

Für die Bestandteile der nachfolgenden Beispiele gilt als Legende:

Nichtionische Tenside:

25

Fettalkoholethoxylate der Firma BASF:

Plurafac LF 221

Plurafac LF 223: Alkyl (C₁₂C₁₈)-polyethylenglykol (< 8 EO)-polybutylenglykol(< 8 BuO)-ether

Plurafac LF 403: Alkyl (C₁₂C₁₈)-polyethylenglykol (< 8 EO)-polypropylenglykol-< 8 PO)-ether

30 Fettalkoholethoxylate der Firma Henkel:

Dehypon LT 104: Fettalkohol (C₁₂C₁₈)*9EO-butylether

Dehypon LS 54: Fettalkohol (C₁₂C₁₄)*5EO*4PO

* = umgesetzt mit

Turpinal^R 4 N-Z = Tetranatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-di-phosphonsäure der Firma Henkel

35 TAED = Tetraacethylethylendiamin

NTA = Nitrilotrinatriumacetat

h = Stunden

Die Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen sind Gewichtsprozent.

40 Beispiele

Beispiel 1

In einem 130 l-Lödige-Pflugscharmischer wurde eine 50 kg Gemischcharge hergestellt. Hierzu wurden zunächst 6,8 Gew.-Teile Natriumcarbonat wasserfrei, 32,0 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat und 4,0 Gew.-Teile Wasser bei laufendem Zerkacker gemischt und gleich anschließend weiter mit 20,0 Gew.-Teilen eines granularen alkalischen Reinigungsadditivs, bestehend aus 40,8 Gew.-% Natriumcarbonat wasserfrei, 5,0 Gew.-% Natriumsulfat, 50,0 Gew.-% des Natriumsalzes des Copolymerisats aus Maleinsäure und Acrylsäure mit einer Molmasse von 70 000 (Sokalan CP 5 der BASF) und 4,2 Gew.-% Wasser, 20,0 Gew.-Teilen Natriumcitrat-dihydrat, 2,0 Gew.-Teilen Plurafac^R LF 403 und 0,2 Gew.-Teilen Duftstoff vermischt. Ohne Zerkackereinsatz wurden dann 2,0 Gew.-Teile TAED, 7,0 Gew.-Teile Natriumperboratmonohydrat, 0,5 Gew.-Teile BLAP^R 140 und 0,5 Gew.-Teile Termamyl^R 60 T zugemischt. Die Verpressung des Gemisches erfolgte zu 25 g-Tabletten mit einem Durchmesser von 38 mm unter Verwendung einer Rundlaufpresse vom Typ "Korsch PH 423". Die Einfüllhöhe in die Matritzen betrug 31 - 33 mm. Eine Verdichtung erfolgte auf eine Tablettenhöhe von 12,3 als auch von 15 mm.

EP 0 591 282 B1

Verpressung	direkt	direkt	n. 1 Woche
Preßkräfte:			
Oberstempel	115 KN	60 KN	65 KN
Unterstempel	98 KN	42 KN	45 KN
Tablettenhöhe	12,3 mm	15 mm	15 mm
Härte nach Herstellung	>500 N	230 N	110 N
Härte nach 72 h	>500 N	300 N	110 N

Eine Verpressung mit abgelagerter Mischung erbrachte weniger stabile Tabletten.

Beispiele 2 - 4

Analog zu Beispiel 1 wurden Tabletten mit unterschiedlichen Gehalten an Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat bei gleichem Wassergehalt hergestellt (vgl. Tabelle 1), die ähnlich gute Ergebnisse aufwiesen. Mit Sokalan[®] CP 5-Pulver wurden ebenfalls gut nachhärtende stabile Tabletten erhalten.

Tabelle 1

Tabletten mit unterschiedlichen Soda/Hydrogencarbonatgehalten bei gleichem Wassergehalt			
Rohstoff	2	3	4
Granulares Reinigungsadditiv	-	20,0	20,0
Sokalan [®] CP 5-Pulver	10,8	-	-
Natrium-Citrat-dihydrat	20,0	20,0	20,0
Natriumcarbonat, wasserfrei	16,0	31,8	38,8
Natrium-Hydrogencarbonat	32,0	7,0	-
Natrium-Perboratmonohydrat	7,0	7,0	7,0
TAED	2,0	2,0	2,0
Plurafac LF 403	2,0	2,0	2,0
BLAP 140	0,5	0,5	0,5
Termamyl 60 T	0,5	0,5	0,5
Duftstoff	0,2	0,2	0,2
Wasser	9,0	9,0	9,0
pH 10%ig	9,2	9,9	10,3
Tablettengewicht	25	25	25
Tablettendurchmesser (mm)	38	38	38
Tablettendichte g/ml	1,74	1,70	1,64
Tablettenhärte direkt (N)	388	478	440
Tablettenhärte nach 72 h (N)	>500	>500	>500
Tablettenrest nach Vorspülgang (g)	18,0	19,8	19,5

Beispiele 5 und 6 (Vergleichsbeispiele)

Auch bei Einsatz von vorhydratisiertem Natriumcarbonatdekahydrat wurden zwar nachhärtende bruchfeste Tabletten erhalten, aber Natriumcarbonatdekahydrat ist wegen seines niedrigen Schmelzpunktes von 32 °C nur schwierig zu verarbeiten. Im Lagerbehälter kam es zum Verbacken und Verklumpen. Hierbei wurde das Dekahydrat zusammen mit den restlichen Komponenten in einem Lödige-Pflugscharmischer vermischt. Die so erhaltene Mischung wurde auf einer Exzenterpresse "Korsch EK IV" zu 26 g schweren Tabletten verpreßt. Bei Verwendung von 38 mm Tablettierwerkzeugen und einer Einfüllhöhe von 33 mm in der Matritze erfolgte die Verdichtung auf eine Tablettenhöhe von ca. 15 mm. Die benötigten Preßkräfte betrugen 70 bis 75 KN für den Oberstempel und 50 bis 55 KN für den Unterstempel. Ergebnisse siehe

Tabelle 2.

Tabelle 2

5	Einsatz hydrathaltiger Salze zur Verbesserung der Bruchbeständigkeit - Natriumcarbonatdekahydrat		
	Rohstoffe	5	6
	Granulares Reinigungsadditiv	19,87	19,87
10	Natriumcarbonat, wasserfrei	35,93	25,93
	Natriumcarbonatdekahydrat	12,00	12,00
	Hydrogencarbonat	-	10,00
	Turpinal ^R 4 NZ	2,00	2,00
	Natrium-Citrat wasserfrei	20,00	10,00
15	Natrium-Citrat*2H ₂ O	-	10,00
	Natriumperboratmonohydrat	7,00	7,00
	TAED	2,00	2,00
	Protease	0,50	0,50
	Amylase	0,50	0,50
20	Duftstoff	0,20	0,20
	Schüttgewicht g/l	625	680
	Tablettengewicht g	24,0	26
	Tablettenhöhe mm	14,75	14,9
25	Tablettendurchmesser mm	38	38
	Tablettendichte g/ml	1,43	1,54
	Härte sofort N	147	175
30	Härte nach 1 Tag N	284	265
	Härte nach 2 Tagen N	273	290
	Härte nach 3 Tagen N	273	358

35

Beispiele 7 und 8:

Enthielten die Rezepturen außer Natriumcarbonat noch Natriumdisilikat als weiteren Alkaliträger, kam man ebenfalls zu nachhärtenden bruchstabilen Tabletten (vgl. Tabelle 3).

40

45

50

55

Tabelle 3

Tabletten mit Disilikat (Portil A) und unterschiedlichen Wassergehalten			
5	Rohstoff	7	8
	Granuliertes Reinigungsadditiv	18,9	18,6
	Tri-Na-Citrat	9,4	9,3
	Portil A	18,2	18,6
10	Natriumcarbonat, wasserfrei	35,4	35,0
	Natrium-Perboratmonohydrat	6,6	6,5
	TAED	2,0	1,9
	Termamyl 60 T	0,5	0,4
	BLAP 140	0,5	0,4
15	Plurafac LF 403	1,9	1,9
	Duftstoff	0,2	0,2
	Paraffinöl	0,4	-
	Wasser	6,0	7,2
	pH 10%ig		
20	Tablettengewicht (g)	35	35
	Tablettendurchmesser (mm)	38	38
	Tablettenhärte direkt (N)	440	240
25	Tablettenhärte nach 3 Tagen (N)	>500	>500

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur Herstellung stabiler, bifunktioneller, phosphat- und metasilikatreier, niederalkalischer Reinigungsmitteltabletten, die in der Spülflotte einen pH-Wert von höchstens etwa 10,5 entwickeln, für das maschinelle Geschirrspülen mit einem Gehalt an festen Alkalisalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure, Gerüstsubstanzen, schaumarmen Tensiden, Bleichmitteln und gegebenenfalls Enzymen, Bleichaktivatoren, Duft- und Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß
35 man das als Teil der Gerüstsubstanzen dienende Natriumcarbonat in wasserfreier Form einsetzt, es zunächst in einem Mischgang vorzugsweise allein oder mit den anderen Gerüstsubstanzen und dem festen Alkalisalz mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure zusammen mit einer für die Teilhydratisierung des wasserfreien Natriumcarbonats erforderlichen Menge Wasser von etwa 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das als Gerüstsubstanz eingesetzte, wasserfreie Natriumcarbonat, versetzt, anschließend die restlichen Bestandteile der Mischung zufügt und das so erhaltene Gemisch auf einer üblichen Tablettenpresse verpreßt.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure als Pulver oder Granulat einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Alkalisalze der mindestens einen homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure als granulare alkalische Reinigungsadditive gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-39 37 469 einsetzt.

Claims

- 55 1. A process for the production of stable, dual-function phosphate- and metasilicate-free, low-alkali detergent tablets, which develop a pH value of at most about 10.5 in the wash liquor, for dishwashing machines containing solid alkali metal salts of at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid, builders, low-foaming detergents, bleaching agents and optionally enzymes, bleach activators, fragrances and dyes, characterized in that the sodium carbonate serving as part of the builders is used in anhydrous form and is first mixed in a mixing step preferably on its own or with the other builders and the solid alkali metal salt of at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid together

with water in the quantity necessary for partial hydration of the anhydrous sodium carbonate, i.e. in a quantity of around 5 to 40% by weight, based on the anhydrous sodium carbonate used as builder, after which the remaining constituents of the mixture are added and the mixture obtained is tabletted in a standard tablet press.

5

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solid alkali metal salts of the at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid are used in powder or granular form.
3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the solid alkali metal salts of the at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid are used as granular detergent additives in accordance with German patent application DE-A-39 37 469.

10

Revendications

1. Procédé d'obtention de comprimés d'agents de lavage faiblement alcalins, dépourvus de phosphate et de métasilicate, bifonctionnels et stables, qui développent dans le jus de rinçage une valeur de pH au maximum d'environ 10,5, pour le lavage de la vaisselle à la machine avec une teneur en sels solides de métal alcalin d'au moins un acide (meth)acrylique homopolymère ou copolymère, des substances de squelette, des agents tensioactifs peu moussants, des agents de blanchiment, et le cas échéant des enzymes, des activateurs de blanchiment, des parfums et des colorants, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre du carbonate de sodium qui sert comme une partie des substances de squelette sous forme anhydre, qu'on mélange en premier lieu dans une étape de mélange de préférence tout seul ou avec les autres substances de squelette et avec le sel de métal alcalin solide d'au moins un acide (meth)acrylique polymère ou copolymère conjointement avec la quantité nécessaire d'eau pour l'hydratation partielle du carbonate de sodium anhydre d'environ 5 à 40 % en poids, rapporté au carbonate de sodium anhydre mis en oeuvre comme substance de squelette, et ensuite qu'on ajoute les constituants résiduels du mélange et qu'on comprime le mélange ainsi obtenu sur une presse à comprimés usuelle.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre les sels de métal alcalin, solides d'au moins un acide (meth)acrylique homopolymère ou copolymère sous forme de poudre ou de granulés.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre les sels de métal alcalin, solides d'au moins un acide (meth)acrylique homopolymère ou copolymère sous forme d'additifs de lavage alcalin en granulés, conformément à la demande de brevet allemand DE-A-3 937 469.

15

20

25

30

35

40

45

50

55