

(19)



(11)

EP 3 138 895 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.03.2017 Patentblatt 2017/10

(51) Int Cl.:
C11D 3/12 (2006.01) **C11D 3/33** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 7/32** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 17/06** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16185582.0**

(22) Anmeldetag: **25.08.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

- **Hartmann, Markus**
67434 Neustadt (DE)
- **Bensmann, Sven**
68159 Mannheim (DE)
- **Lang, Frank-Peter**
65795 Hattersheim (DE)
- **Seidemann, Lothar**
67346 Speyer (DE)

(30) Priorität: **02.09.2015 EP 15183468**

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
ZRX-C6
67056 Ludwigshafen (DE)

(71) Anmelder: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Erfinder:
• **Jaekel, Frank**
68161 Mannheim (DE)

(54) **PARTIKEL, IHRE VERWENDUNG ALS ODER ZUR HERSTELLUNG VON GESCHIRRSPÜLMITTELN UND IHRE HERSTELLUNG**

(57) Partikel, enthaltend
(A) mindestens einen Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten, und
(B) mindestens ein anionisches Homo- oder Copolymer und
(C) mindestens ein Additiv, gewählt aus Fällungskiesel-

säuren und pyrogenen Kieselsäuren, wobei (Co)polymer (B) und Aminopolycarboxylat (A) molekular dispers miteinander vermischt sind und wobei Additiv (C) überwiegend auf der äußeren Oberfläche der betreffenden Partikel ist.

EP 3 138 895 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Partikel, enthaltend

- (A) insgesamt mindestens 90 Gew.-% Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten,
 (B) insgesamt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens ein anionisches Homo- oder Copolymer und
 (C) insgesamt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% mindestens ein Additiv, gewählt aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren,

bezogen jeweils auf den Wirkstoffgehalt von gesamtem Partikel, wobei (Co)polymer (B) und Aminopolycarboxylat (A) molekular dispers miteinander vermischt sind und wobei sich Additiv (C) überwiegend auf der äußeren Oberfläche der Partikel befindet.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Partikeln und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln, insbesondere von Geschirrspülmitteln für das maschinelle Geschirrspülen.

[0003] An die Rohstoffe von Geschirrspülmittel sowie an Geschirrspülmittel selber werden hohe Ansprüche gestellt, und zwar sowohl bezüglich ihrer Reinigungseigenschaften als auch im Hinblick auf den Umweltschutz. Viele Phosphathaltige Geschirrspülmittel zeigen zwar gute Reinigungseigenschaften, werden aber aus ökologischen Gründen nicht mehr akzeptiert. Als alternative Komplexbildner werden Aminopolycarboxylate und Polyaminopolycarboxylate empfohlen, beispielsweise die Alkalimetallsalze von Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder Glutaminsäurediessigsäure (GLDA). Weil aber zahlreiche Aminopolycarboxylate und Polyaminopolycarboxylate und dabei insbesondere MGDA und GLDA hygroskopisch sind, lassen die Verarbeitungseigenschaften vielfach zu wünschen übrig. Beispielsweise lassen sich zahlreiche Granulate von MGDA schlecht zu Tabletten verarbeiten.

[0004] Aus WO 2013/000848 ist bekannt, dass man Aminopolycarboxylate mit bestimmten Additiven, beispielsweise mit Kieselsäuren oder Fettsäuresalzen, behandeln kann. Für einige Verarbeitungsmethoden, beispielsweise Tablettierung, reicht die Verbesserung jedoch noch nicht aus. Insbesondere solche Detergenzien, die nicht-ionische Tenside wie beispielsweise Hydroxymischether enthalten, lassen sich mit vielen Aminopolycarboxylaten schlecht tablettieren.

[0005] Es bestand also die Aufgabe, Aminopolycarboxylate und Polyaminopolycarboxylate in Anwendungsformen bereit zu stellen, die sich besonders gut tablettieren lassen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das man gut tablettierbare Aminopolycarboxylate und Polyaminopolycarboxylate erhalten kann, und es bestand weiterhin die Aufgabe, Verwendung für die neuen Anwendungsformen der betreffenden Aminopolycarboxylate und Polyaminopolycarboxylate bereit zu stellen.

[0006] Dementsprechend wurden die eingangs definierten Partikel gefunden, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäße Partikel genannt. Erfindungsgemäße Partikel können als Pulver, Granulate oder Pellets vorliegen. Dabei haben Pulver im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung einen mittleren Partikeldurchmesser (D50) im Bereich von 1 µm bis maximal 0,1 mm, Granulate einen mittleren Teilchendurchmesser (D50) von mindestens 0,1 mm bis maximal 2 mm und Pellets einen mittleren Teilchendurchmesser (D50) von mindestens 2 mm bis maximal 5 mm, jeweils bestimmt durch Siebanalyse. Besonders bevorzugt liegen erfindungsgemäße Partikel als Granulate vor mit einem mittleren Partikeldurchmesser (D) im Bereich von 100 bis 800 µm. Derartige erfindungsgemäße Partikel lassen sich besonders gut zu Tabletten verarbeiten.

[0007] Erfindungsgemäße Partikel enthalten

- (A) insgesamt mindestens 90 Gew.-% Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Komplexbildner (A), Verbindung (A) oder Aminopolycarboxylat (A) genannt,
 (B) insgesamt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 9 Gew.-% mindestens ein anionisches Homo- oder Copolymer, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch kurz (Co)polymer (B) oder anionisches (Co)polymer (B) genannt, und
 (C) insgesamt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% mindestens ein Additiv, kurz auch Additiv (C) genannt, wobei Additiv (C) gewählt wird aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren,

bezogen jeweils auf Wirkstoffgehalt von gesamtem Partikel, wobei (Co)polymer (B) und Aminopolycarboxylat (A) molekular dispers miteinander vermischt sind und wobei sich Additiv (C) überwiegend auf der äußeren Oberfläche der Partikel befindet.

[0008] Beispiele für Aminopolycarboxylate (A) sind z. B. Salze der folgenden Aminopolycarbonsäuren: Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäurediessigsäure (GLDA), 1,3-Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Ethylendiamin-N,N'-bis (2-hydroxyphenyl)essigsäure (EDDHA), Hydroxyethyliminodiessigsäure (HEIDA), Iminodibernsteinsäure (IDS), Ethylenediamindibernsteinsäure (EDDS) und β-Alanindiessigsäure (β-

ADA). Bevorzugte Aminopolycarboxylate (A) sind Salze von MGDA und GLDA, ganz besonders bevorzugt sind Salze von MGDA und noch mehr bevorzugt Dialkalimetallsalze und Trialkalimetallsalze von MGDA sowie Mischungen von Dialkalimetallsalzen und Trialkalimetallsalzen von MGDA.

[0009] Beispiele für Salze sind die Ammoniumsalze sowie die Alkalimetallsalze, beispielsweise Natriumsalze und Kaliumsalze und Mischungen von Natrium- und Kaliumsalzen. Bevorzugte Alkalimetallsalze sind jeweils Natriumsalze.

[0010] Aminopolycarboxylate (A) können beispielsweise aufgrund des Herstellungsprozesses geringe Mengen an Erdalkalimetallsalzen, beispielsweise Mg^{2+} oder Ca^{2+} -Salzen, oder an Fe^{3+} -Salzen bzw. den jeweiligen Komplexen als Verunreinigung enthalten, zum Beispiel 0,01 bis 0,5 mol-%, bezogen auf das Anion. Derartige geringe Verunreinigungen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht mehr ausdrücklich genannt.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Aminopolycarboxylat (A) als mit Alkali vollständig neutralisierte Aminopolycarbonsäure ein. Bevorzugte Beispiele sind dabei das Trinatriumsalz von MGDA und das Trikaliumsalz von MGDA, das Tetranatriumsalz von GLDA und das Tetrakaliumsalz von GLDA sowie gemischte Natriumkaliumsalze von MGDA und GLDA, bei denen die zugrundeliegende Aminopolycarbonsäure jeweils vollständig neutralisiert ist.

[0012] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Aminopolycarboxylat (A) als Mischung von vollständig mit Alkali und partiell mit Alkali neutralisierte Aminopolycarbonsäure ein. Bevorzugte Beispiele sind Mischungen von Dialkalimetallsalz und Trialkalimetallsalz von MGDA, beispielsweise in einem Molverhältnis im Bereich von 1:10 bis 10:1, und Mischungen von Trialkalimetallsalz und Tetraalkalimetallsalz von GLDA, beispielsweise in einem Molverhältnis im Bereich von 1:10 bis 10:1.

[0013] Viele Aminopolycarboxylate (A) basieren auf Aminopolycarbonsäuren, die in Form des Racemats oder als L- oder D-Enantiomer oder in partiell racemisierter Form vorliegen können. In einer Ausführungsform setzt man als Aminopolycarboxylat (A) ein racemisches Alkalimetallsalz von MGDA ein. In einer anderen Ausführungsform setzt man als Aminopolycarboxylat (A) ein Alkalimetallsalz von MGDA - zum Beispiel das Trinatriumsalz oder das Trikaliumsalz - ein, in dem vorwiegend das L-Enantiomer vorliegt, zum Beispiel mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) im Bereich von 5 bis 75%, bevorzugt 10 bis 50%.

[0014] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Aminopolycarboxylat (A) ein Alkalimetallsalz von GLDA ein, zum Beispiel das Tetranatriumsalz oder das Tetrakaliumsalz, in dem vorwiegend das L-Enantiomer vorliegt, zum Beispiel mit einem Enantiomerenüberschuss (ee) im Bereich von 5 bis 95%, bevorzugt 50 bis 90%.

[0015] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Aminopolycarboxylat eine Mischung von zwei verschiedenen Aminopolycarboxylaten ein, beispielsweise Alkalimetallsalze von MGDA und GLDA, zum Beispiel in einem molaren Verhältnis im Bereich von 50:1 bis 4:1.

[0016] Erfindungsgemäße Partikel enthalten weiterhin

(B) mindestens ein anionisches Homo- oder Copolymer.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter anionischen (Co)polymeren (B) solche organischen Homo- oder Copolymere, die mindestens eine Carbonsäuregruppe oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe pro Molekül tragen. Bevorzugte anionische (Co)polymere (B) sind solche, die pro Monomeereinheit mindestens Carbonsäuregruppe oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe tragen. Dabei können die Carbonsäuregruppe(n) bzw. Sulfonsäuregruppe(n) als freie Säuren oder bevorzugt in partiell oder vollständig mit Alkali oder Ammonium neutralisierter Form vorliegen. Bevorzugtes Alkali zum Neutralisieren ist Natrium oder Kalium oder Mischungen aus Natrium und Kalium.

[0018] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man anionisches (Co)polymer (B) aus Poly(meth)acrylsäuren, die mit Alkali partiell oder vollständig neutralisiert sind.

[0019] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man anionisches Copolymer (B) aus statistischen oder Blockcopolymeren von Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid und aus statistischen Copolymeren von (Meth)acrylsäure mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Sulfonsäuren, beispielsweise 1-Acryl-amido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 3-Meth-acrylamido-2-hydroxypropansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Salze der genannten Säuren, wie deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze.

[0020] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist anionisches (Co)polymer (B) ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 1.000.000 g/mol auf, bevorzugt sind 2.000 bis 50.000 g/mol. Dabei ist das mittlere Molekulargewicht M_w auf die freie Säure bezogen.

[0021] Aminopolycarboxylat (A) und (Co)polymer (B) sind molekular dispers miteinander vermischt. Das bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass alle oder eine weit überwiegende Zahl der erfindungsgemäßen Partikel,

beispielsweise mindestens 80%, einer repräsentativen Probe Aminopolycarboxylat (A) und (Co)polymer (B) enthalten. Vorzugsweise bedeutet molekular dispers vermisch, dass alle oder eine überwiegende Anzahl der Partikel, beispielsweise mindestens 80%, einer repräsentativen Probe mindestens 90 Gew.-% Aminopolycarboxylat (A) und 0,01 bis 2 Gew.-% (Co)polymer (B) enthalten. Weiterhin bedeutet molekular dispers miteinander vermisch, dass erfindungsgemäße Partikel über ihren Querschnitt eine im Wesentlichen oder sogar genau einheitliche Zusammensetzung bezüglich Aminopolycarboxylat (A) und (Co)polymer (B) aufweisen.

[0022] Erfindungsgemäße Partikel weisen weiterhin mindestens ein Additiv (C) auf, wobei sich Additiv (C) überwiegend auf der äußeren Oberfläche der erfindungsgemäßen Partikel befindet. Überwiegend heißt dabei, dass sich mindestens 75% des Additivs (C) auf der äußeren Oberfläche von erfindungsgemäßen Partikeln befindet. Die verbleibenden Anteile an Additiv (C) können sich beispielsweise in erfindungsgemäßen Partikeln befinden oder als separate Partikel. Die Morphologie kann man beispielsweise durch Lichtmikroskopie bestimmen. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Partikel mit Additiv (C) vollständig oder unvollständig umhüllt.

[0023] Additive (C) wählt man aus pyrogenen Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren. Pyrogene Kieselsäuren werden durch Hochtemperaturflammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme erhalten. Fällungskieselsäuren werden nasschemisch aus Alkalisilikatlösungen durch Zusatz von Säuren erhalten. Dabei sind pyrogene Kieselsäuren und auch Fällungskieselsäuren nicht kristallin, sondern von amorpher Struktur.

[0024] Beispiele für pyrogene Kieselsäuren sind die Aerosil-Marken® (Fa. Evonik), insbesondere Aerosil® 200. Beispiele für Fällungskieselsäuren sind die Sipernat-Marken® (Fa. Evonik), insbesondere Sipernat® 320, Sipernat® 320 DS, Sipernat® 360, Sipernat® 500 LS, Sipernat® 2200, Sipernat® 22, Sipernat® 22 S, Sipernat® 22 LS, Sipernat® 50, Sipernat® 50 S, Sipernat® C 600, Sipernat® C 630, Sipernat® 820 A und Sipernat® 880.

[0025] In erfindungsgemäßen Partikeln können die vorgenannten Kieselsäuren als hydrophile Kieselsäuren oder als hydrophob modifizierte Kieselsäuren eingesetzt werden. Beispiele für hydrophob modifizierte Kieselsäuren sind beispielsweise Sipernat® D 10, Sipernat® D 17 und Aerosil® R 812 und R 972. Hydrophob modifizierte, Fällungskieselsäuren und hydrophob modifizierte pyrogene Kieselsäuren sind ganz besonders bevorzugte Additive (C).

[0026] Hydrophob modifizierte Kieselsäuren sind erhältlich durch Nachbehandlung von Kieselsäuren mit Nachbehandlungsagenzien wie Silanen, beispielsweise Trimethylchlorsilan oder Dimethyldichlorsilan, oder mit Siloxanen. In hydrophob modifizierten Kieselsäuren ist das Nachbehandlungsagenz mit der Kieselsäure über eine chemische Bindung verbunden.

[0027] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Additiv (C) aus Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche (BET) im Bereich von 30 bis 800 m²/g.

[0028] Bevorzugte Fällungskieselsäuren zeichnen sich durch eine spezifische Oberfläche von 25 bis 800 m²/g, bevorzugt 30 bis 500 m²/g, besonders bevorzugt von 150 bis 450 m²/g aus, bestimmt mit Hilfe der Areameter-Methode, ISO 5794-1, Annex D. Hydrophob modifizierte Fällungskieselsäuren besitzen bevorzugt eine spezifische Oberfläche von 75 bis 125 m²/g, Areameter-Methode ISO 5794-1, Annex D.

[0029] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Stampfdichte von eingesetzten Fällungskieselsäuren im Bereich von 50 bis 300 g/l, bevorzugt bei 75 bis 200 g/l und ganz besonders bevorzugt bei 90 bis 150 g/l (Bestimmung nach DIN ISO 787/11).

[0030] Im Falle der Fällungskieselsäuren hat Additiv (C) bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 200 µm, bevorzugt 5 bis 150 µm, besonders bevorzugt 6 bis 120 µm und ganz besonders bevorzugt von 8 bis 20 µm (D₅₀), jeweils bestimmt durch Lichtstreuung gemäß ISO 13320-1:1999.

[0031] Additiv (C) in Form von pyrogenen Kieselsäuren hat bevorzugt eine spezifische Oberfläche im Bereich von 100 bis 400 m²/g und mittlere Teilchendurchmesser von 1 nm bis 50 nm, bezogen auf die Primärpartikel. Primärpartikel können miteinander verwachsen vorliegen oder Aggregate oder Agglomerate bilden. Die Stampfdichte von pyrogenen Kieselsäuren liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 150 g/l.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man hydrophob modifizierte pyrogene Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 100 bis 400 m²/g und einem mittleren Teilchendurchmesser von 1 nm bis 50 nm.

[0033] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Additiv (C) einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 auf. Der pH-Wert von Additiv (C) lässt sich beispielsweise analog zu ISO 787-9:1981 bestimmen.

[0034] Additiv (C) kann Metallionen wie Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ oder Fe³⁺ in sehr geringen Mengen enthalten, beispielsweise jeweils < 6, bevorzugt < 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 2 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Kieselsäure und bestimmt als Oxid. In einer Ausführungsform kann mindestens je 0,001 Gew.-% der vorstehend genannten Metallionen, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Kieselsäure und bestimmt als Oxid, enthalten sein. In Ausführungsformen, in denen Additiv (C) aus pyrogenen Kieselsäuren gewählt wird, liegt der Gehalt an Metallionen wie Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ oder Fe³⁺, bei max. 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Kieselsäure und bestimmt als Oxid, und im Falle der Fällungskieselsäuren bei max. 1 Gew.-% (geglühte Substanz, 2 Std. bei 1000°C). Diese stellen keinen erforderlichen bzw. geeigneten Bestandteil der Kieselsäure, sondern produktionstechnisch gegebene Verunreinigungen dar. So liegt

z. B. der Na-Gehalt, bestimmt als Na_2O (ISO 3262-18), bei $< 1,5$ Gew.-%. Kristalline Silikate, Schichtsilikate und Zeolithe gehören nicht zu den bevorzugten Additiven (C).

[0035] Erfindungsgemäße Partikel enthalten

mindestens 90 Gew.-% Komplexbildner (A), bevorzugt 94,5 bis 97,95 Gew.-%,

oder 0,1 bis 10 Gew.-% anionisches Homo- oder Copolymer (B), bevorzugt 0,1 bis 9 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, und

im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% Additiv (C), bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%,

bezogen jeweils auf den Wirkstoffgehalt von gesamtem Partikel.

[0036] Erfindungsgemäße Partikel können Wasser enthalten, beispielsweise Restfeuchte und insbesondere Kristallwasser von Komplexbildner (A). Derartiges Wasser wird bei der Bestimmung der Inhaltsstoffe nicht berücksichtigt. Erfindungsgemäße Partikel können weiterhin Verunreinigungen enthalten, die aus der Synthese von Komplexbildner (A) stammen. Derartige Verunreinigungen werden bei der Bestimmung der Inhaltsstoffe ebenfalls nicht berücksichtigt.

[0037] Erfindungsgemäße Partikel lassen sich sehr gut zu festen Geschirrspülmitteln verarbeiten, beispielsweise zu Pulvern und insbesondere zu solchen, die in Form von sogenannten Einheitsdosen, beispielsweise in Form von Tabletten vorliegen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher die Verwendung von erfindungsgemäßen Partikeln zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäßes Formulerverfahren genannt, zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln, beispielsweise von Tabletten, unter Verwendung von erfindungsgemäßen Partikeln. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft feste Geschirrspülmittel, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäße Geschirrspülmittel genannt, enthaltend erfindungsgemäße Partikel und vorzugsweise mindestens ein nicht-ionisches Tensid. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel als Tabletten gestaltet.

[0038] Unter "fest" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung "fest bei Zimmertemperatur" verstanden.

[0039] Tabletten im Rahmen der vorliegenden Erfindung können 5 bis 50 g schwer sein, bevorzugt sind 10 bis 25 g und noch mehr bevorzugt sind 15 bis 22,5 g.

[0040] Tabletten haben in der Regel eine Grundfläche, die dreieckig, viereckig, insbesondere rechteckig oder quadratisch, fünfeckig oder sechseckig sein kann, oder die oval oder vorzugsweise kreisförmig ist, oder die eckig mit abgerundeten Ecken sein kann. Tabletten haben an verschiedenen Stellen eine unterschiedliche Dicke oder vorzugsweise an allen Stellen die gleiche. Tabletten können beispielsweise eine Aussparung an einer Stelle aufweisen und ein in die Aussparung eingepasstes Kompartiment, in dem sich Bestandteile befinden, die von den anderen Bestandteilen während der Lagerung getrennt sein soll.

[0041] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel sind vorzugsweise frei von Phosphaten und Polyphosphaten, wobei Hydrogenphosphate mit subsumiert sind, beispielsweise frei von Trinatriumphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat und Hexanatriummetaphosphat. Unter "frei von" soll im Zusammenhang mit Phosphaten und Polyphosphaten im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden werden, dass der Gehalt an Phosphat und Polyphosphat in Summe im Bereich von 10 ppm bis 2 Gew.-%, bevorzugt bis 0,2 Gew.-% liegt, bestimmt durch Gravimetrie.

[0042] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können weitere Bestandteile enthalten. Beispielshaft zu nennen sind Zinksalze, Wismutsalze, Builder, Bleichmittel, oder weitere Bestandteile.

[0043] Zink-Salze kann man wählen aus wasserlöslichen und nicht wasserlöslichen Zink-Salzen. Dabei werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Zink-Salze als nicht wasserlöslich bezeichnet, die in destilliertem Wasser bei 25°C eine Löslichkeit von 0,1 g/l oder weniger aufweisen. Zink-Salze, die eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen, werden dementsprechend im Rahmen der vorliegenden Erfindung als wasserlösliche Zink-Salze bezeichnet.

[0044] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz aus Zinkbenzoat, Zinkgluconat, Zinklactat, Zinkformiat, ZnCl_2 , ZnSO_4 , Zinkacetat, Zinkcitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und Zinkgallat, bevorzugt sind ZnCl_2 , ZnSO_4 , Zinkacetat, Zinkcitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ und Zinkgallat.

[0045] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz aus ZnO , $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnCO_3 . Bevorzugt ist $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$.

[0046] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Zink-Salz aus Zinkoxiden mit einem mittleren Partikeldurchmesser (Gewichtsmittel) im Bereich von 10 nm bis 100 μm .

[0047] Das Kation in Zink-Salz kann komplexiert, beispielsweise mit Amoniak-Liganden oder Wasser-Liganden komplexiert, und insbesondere hydratisiert vorliegen. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Liganden in der Regel weggelassen, wenn es sich um Wasser-Liganden handelt.

[0048] Je nachdem, wie man den pH-Wert von erfindungsgemäßem Geschirrspülmittel einstellt, kann sich Zink-Salz umwandeln. So ist es beispielsweise möglich, dass man zur Herstellung von erfindungsgemäßem Geschirrspülmittel Zinkacetat oder ZnCl_2 einsetzt, dieses sich aber bei einem pH-Wert von 8 oder 9 in wässriger Umgebung zu ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder $\text{ZnO}\cdot\text{aq}$ umwandelt, welches in nicht komplexierter oder in komplexierter Form vorliegen kann.

[0049] Zink-Salz liegt in erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Form von Partikeln vor, die beispielsweise einen mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 10 nm bis 100 μm , bevorzugt 100 nm bis 5 μm

haben, bestimmt beispielsweise durch Röntgenstreuung.

[0050] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel ein oder mehrere Bleichmittel (D), beispielsweise ein oder mehrere Sauerstoffbleichmittel oder ein oder mehrere Chlor-haltige Bleichmittel.

[0051] Erfindungsgemäße Formulierungen können beispielsweise 0,5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel (D) enthalten.

[0052] Beispiele für geeignete Sauerstoffbleichmittel sind Natriumperborat, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat oder als Tetrahydrat oder so genanntes Dihydrat, Natriumpercarbonat, $2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$, wasserfrei oder beispielsweise als Monohydrat, Wasserstoffperoxid, Persulfate, organische Persäuren wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, Peroxy- α -Naphthoesäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, Perbenzoesäure, Peroxylaurinsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxyisophthalsäure, jeweils als freie Säure oder als Alkalimetallsalz, insbesondere als Natriumsalz, weiterhin Sulfonylperoxysäuren und kationische Peroxysäuren.

[0053] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-% Sauerstoffbleichmittel enthalten.

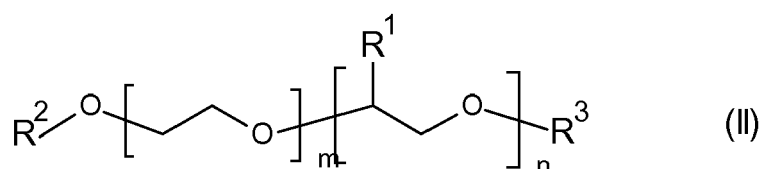
[0054] Geeignete Chlor-haltige Bleichmittel sind beispielsweise 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorsulfamid, Chloramin T, Chloramin B, Natriumhypochlorit, Calciumhypochlorit, Magnesiumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, Kaliumdichloroisocyanurat und Natriumdichloroisocyanurat.

[0055] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können beispielsweise im Bereich von 3 bis 10 Gew.-% Chlor-haltiges Bleichmittel enthalten. Wegen Korrosionsproblemen enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel vorzugsweise Natriumpercarbonat, aber kein Chlor-Bleichmittel.

[0056] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel weitere Inhaltsstoffe (E) aufweisen, beispielsweise ein oder mehrere Tenside, ein oder mehrere Enzyme, einen oder mehrere Builder, insbesondere Phosphor-freie Builder, einen oder mehrere Cobuilder, einen oder mehrere Alkaliträger, einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, einen oder mehrere Bleichaktivatoren, einen oder mehrere Bleichmittelstabilisatoren, einen oder mehrere Entschäumer, einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren, einen oder mehrere Gerüststoffe, Puffer, Farbstoffe, einen oder mehrere Duftstoffe, ein oder mehrere organische Lösungsmittel, ein oder mehrere Tablettierhilfsmittel, ein oder mehrere Disintegrationsmittel, einen oder mehrere Verdicker, oder einen oder mehrere Löslichkeitsvermittler.

[0057] Beispiele für Tenside sind insbesondere nicht-ionische Tenside sowie Mischungen von anionischen oder zwit-terionischen Tensiden mit nicht-ionischen Tensiden. Bevorzugte nicht-ionische Tenside sind alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole, Di- und Multiblockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid und Umsetzungsprodukte von Sorbitan mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, Alkylglycoside und sogenannte Aminoxide.

[0058] Bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1 gleich oder verschieden gewählt aus linearem C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

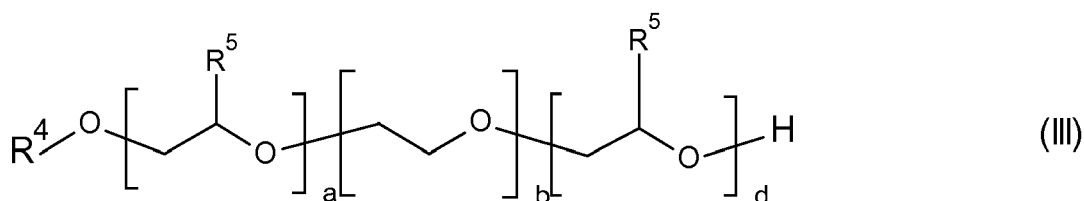
R^2 gewählt aus C_8 - C_{22} -Alkyl, beispielsweise $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$ oder $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

R^3 gewählt aus C_1 - C_{10} -Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl oder iso-Decyl,

m und n liegen im Bereich von null bis 300, wobei die Summe von n und m mindestens eins beträgt. Bevorzugt ist m im Bereich von 1 bis 100 und n im Bereich von 0 bis 30.

[0059] Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (II) um Blockcopolymere oder statistische Copolymere handeln, bevorzugt sind Blockcopolymere.

[0060] Andere bevorzugte Beispiele für alkoxylierte Alkohole und alkoxylierte Fettalkohole sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^4 gewählt aus C_6 - C_{20} -Alkyl, insbesondere $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$,

R^5 gleich oder verschieden und gewählt aus linearem C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt jeweils gleich und Ethyl und besonders bevorzugt Methyl,

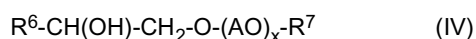
a eine Zahl im Bereich von 1 bis 6,

b ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 20,

d ist eine Zahl im Bereich von 4 bis 25.

[0061] Dabei kann es sich bei Verbindungen der allgemeinen Formel (III) um Blockcopolymere oder statistische Copolymere handeln, bevorzugt sind Blockcopolymere.

[0062] Besonders bevorzugte nicht-ionische Tenside sind sogenannte Hydroxymischether, beispielsweise der allgemeinen Formel (IV)



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

R^6 wird gewählt aus C_4 - C_{30} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, und aus C_4 - C_{30} -Alkylen, verzweigt oder unverzweigt, mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, bevorzugt sind C_4 - C_{30} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, noch mehr bevorzugt ist n-C_4 - C_{30} -Alkyl am meisten bevorzugt ist n-C_{10} - C_{12} -Alkyl.

R^7 wird gewählt aus C_1 - C_{30} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, und aus C_2 - C_{30} -Alkylen, verzweigt oder unverzweigt, mit mindestens einer Doppelbindung, bevorzugt ist C_6 - C_{20} -Alkyl und noch mehr bevorzugt ist C_8 - C_{11} -Alkyl,

x wird gewählt aus 1 bis 100, bevorzugt 5 bis 60, noch mehr bevorzugt sind 10 bis 50, noch mehr bevorzugt sind 20 bis 40,

AO wird aus gleichen oder verschiedenen Alkylenoxidgruppen gewählt, beispielsweise $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, $(\text{CH}_2)_3\text{-O}$, $(\text{CH}_2)_4\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$ - und $\text{CH}_2\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{-O}$. am meisten bevorzugtes Beispiel für AO ist $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ (EO).

[0063] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht $(\text{AO})_x$ für $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x1}$, wobei x1 im Bereich von 1 bis 50 ist.

[0064] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird $(\text{AO})_x$ gewählt aus $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}\text{-(CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O)}_{x3}$ und $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}\text{-(CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O)}_{x3}$, wobei x2 und x3 gleich oder verschieden sein können und im Bereich von 1 bis 30 liegen.

[0065] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird $(\text{AO})_x$ gewählt aus $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x4}$, wobei x4 im Bereich von 10 bis 50 liegt, AO ist EO, und R^6 und R^7 unabhängig voneinander gewählt werden aus C_8 - C_{14} -Alkyl.

[0066] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht dabei x oder x1 oder x2 und x3 oder x4 für Durchschnittswerte, wobei ein Zahlenmittel bevorzugt ist. Demgemäß kann x oder x1 oder x2 oder x3 oder x4 - so vorhanden - eine nicht-ganze Zahl sein, obwohl in einem speziellen Molekül natürlich nur ganze AO-Einheiten sein können.

[0067] Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus Di- und Multiblockcopolymeren, aufgebaut aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Weitere geeignete nicht-ionische Tenside sind gewählt aus ethoxylierten oder propoxylierten Sorbitanestern. Ebenfalls eignen sich Aminoxide oder Alkylglycoside. Eine Übersicht geeigneter weiterer nicht-ionischer Tenside findet man in EP-A 0 851 023 und in DE-A 198 19 187.

[0068] Es können auch Gemische mehrerer verschiedener nicht-ionischer Tenside enthalten sein.

[0069] Beispiele für anionische Tenside sind C_8 - C_{20} -Alkylsulfate, C_8 - C_{20} -Alkylsulfonate und C_8 - C_{20} -Alkylethersulfate mit einer bis 6 Ethylenoxideinheiten pro Molekül.

[0070] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel im Bereich von 3 bis 20 Gew.-% Tensid enthalten.

[0071] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können ein oder mehrere Enzyme enthalten. Beispiele für Enzyme sind Lipasen, Hydrolasen, Amylasen, Proteasen, Cellulasen, Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen.

[0072] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können beispielsweise bis 5 Gew.-% Enzym enthalten, bevorzugt sind 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamten Feststoffgehalt des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels.

[0073] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Builder, insbesondere Phosphat-freie Builder, enthalten. Beispiele für geeignete Builder sind Silikate, insbesondere Natriumdisilikat und Natriummetasilikat, Zeolithe, Schichtsilikate, insbesondere solche der Formel α - $Na_2Si_2O_5$, β - $Na_2Si_2O_5$, und δ - $Na_2Si_2O_5$, weiterhin Zitronensäure und ihre Alkalimetallsalze, Bernsteinsäure und ihre Alkalimetallsalze, Fettsäuresulfonate, α -Hydroxypropionsäure, Alkalimalonate, Fettsäuresulfonate, Alkyl- und Alkenyldisuccinate, Weinsäurediacetat, Weinsäuremonoacetat, oxidierte Stärke, und polymere Builder, beispielsweise Polycarboxylate und Polyasparaginsäure.

[0074] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Builder aus Polycarboxylaten, beispielsweise Alkalimetallsalze von (Meth)acrylsäurehomo- oder (Meth)acrylsäurecopolymeren.

[0075] Als Comonomere eignen sich monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Citraconsäure. Ein geeignetes Polymer ist insbesondere Polyacrylsäure, die bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 2000 bis 40.000 g/mol aufweist, bevorzugt 2.000 bis 10.000 g/mol, insbesondere 3.000 bis 8.000 g/mol. Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Fumarsäure.

[0076] Es können auch Copolymere aus mindestens einem Monomeren aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure mit mindestens einem hydrophil oder hydrophob modifizierten Monomeren wie nachfolgend aufgezählt eingesetzt werden.

[0077] Geeignete hydrophobe Monomere sind beispielsweise Isobuten, Diisobuten, Buten, Penten, Hexen und Styrol, Olefine mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder deren Gemischen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen und 1-Hexacosen, C_{22} - α -Olefin, ein Gemisch aus C_{20} - C_{24} - α -Olefinen und Polyisobuten mit im Mittel 12 bis 100 C-Atomen.

[0078] Geeignete hydrophile Monomere sind Monomere mit Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, sowie nichtionische Monomere mit Hydroxyfunktion oder Alkylenoxidgruppen. Beispielsweise seien genannt: Allylalkohol, Isoprenol, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolybutylenglykol(meth)acrylat, Methoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Ethoxypolybutylenglykol(meth)acrylat und Ethoxypoly(propylenoxid-co-ethylenoxid)(meth)acrylat. Die Polyalkylenglykole enthalten dabei 3 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und vor allem 10 bis 30 Alkylenoxideinheiten.

[0079] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acryl-amido-1-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 3-Meth-acrylamido-2-hydroxypropansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, Methallyloxybenzolsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, Sulfomethacrylamid, Sulfomethylmethacrylamid sowie Salze der genannten Säuren, wie deren Natrium-, Kalium oder Ammoniumsalze.

[0080] Besonders bevorzugte Phosphonatgruppen-haltige Monomere sind die Vinylphosphonsäure und ihre Salze.

[0081] Darüber hinaus können auch amphotere Polymere als Builder eingesetzt werden.

[0082] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können beispielsweise im Bereich von insgesamt 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt bis 20 Gew.-% Builder enthalten.

[0083] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel einen oder mehrere Cobuilder enthalten.

[0084] Beispiele für Cobuilder sind Phosphonate, beispielsweise Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH-Wert 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetra-methylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z.B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz des DTPMP, eingesetzt.

[0085] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Alkaliträger enthalten. Alkaliträger sorgen beispielsweise für den pH-Wert von mindestens 9, wenn ein alkalischer pH-Wert gewünscht wird. Geeignet sind bei-

spielsweise Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallmetasilikate. Bevorzugtes Alkalimetall ist jeweils Kalium, besonders bevorzugt ist Natrium.

[0086] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Bleichkatalysatoren enthalten. Bleichkatalysatoren kann man wählen aus bleichverstärkenden Übergangsmetallsalzen bzw. Übergangsmetallkomplexen wie beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe oder Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdäncarbonylkomplexe. Auch Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0087] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Bleichaktivatoren, beispielsweise N-Methylmorpholinium-Acetonitril-Salze ("MMA-Salze"), Trimethylammoniumacetonitril-Salze, N-Acylimide wie beispielsweise N-Nonanoylsuccinimid, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin ("DADHT") oder Nitrilquats (Trimethylammoniumacetonitrilsalze) enthalten.

[0088] Weitere Beispiele für geeignete Bleichaktivatoren sind Tetraacetythylenlendiamin (TAED) und Tetraacetylhexylendiamin.

[0089] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten. Darunter sind im vorliegenden Fall solche Verbindungen zu verstehen, die die Korrosion von Metall inhibieren. Beispiele für geeignete Korrosionsinhibitoren sind Triazole, insbesondere Benzotriazole, Bisbenzotriazole, Aminotriazole, Alkylaminotriazole, weiterhin Phenolderivate wie beispielsweise Hydrochinon, Brenzcatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin oder Pyrogallol.

[0090] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel insgesamt im Bereich von 0,1 bis 1,5 Gew.-% Korrosionsinhibitor.

[0091] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Gerüststoffe enthalten, beispielsweise Natriumsulfat.

[0092] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können einen oder mehrere Entschäumer enthalten, gewählt beispielsweise aus Silikonölen und Paraffinölen.

[0093] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Geschirrspülmittel insgesamt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-% Entschäumer.

[0094] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Geschirrspülmittel eine oder mehrere Säuren enthalten, beispielsweise Methansulfonsäure.

[0095] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Geschirrspülmittel einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 14 auf, bevorzugt 8 bis 13. Den pH-Wert von erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln kann man beispielsweise so bestimmen, indem man 1 g erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel in 500 ml Wasser löst oder suspendiert und den pH-Wert der Lösung oder der kontinuierlichen Phase bestimmt.

[0096] In speziellen Ausführungsformen weisen erfindungsgemäße Geschirrspülmittel Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 auf. Als erfindungsgemäße Partikel werden Partikel mit einem mittleren Durchmesser (D₅₀) von 500 µm eingesetzt, enthaltend 97,8 Gew.-% MGDA-Na₃, 0,2 Gew.-% Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht M_w von 2.500 g/mol und 2 Gew.-% einer pyrogenen Kieselsäure, kommerziell erhältlich als Aerosil® 200, Prozente sind bezogen auf den Wirkstoffgehalt. Die Partikel haben einen Wassergehalt von 7 bis 15 Gew.-%, bestimmbar durch Karl-Fischer-Titration.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von beispielhaften erfindungsgemäßen festen Geschirrspülmitteln

Alle Angaben in g/Probe	ADW.1	ADW.2	ADW.3
Erfindungsgemäße Partikel	30	22,5	15
Protease	2,5	2,5	2,5
Amylase	1	1	1
n-C ₁₈ H ₃₇ -O(CH ₂ CH ₂ O) ₉ H	5	5	5
Polyacrylsäure M _w 4000 g/mol, als Natriumsalz, vollständig neutralisiert	10	10	10
Natriumpercarbonat	10,5	10,5	10,5
TAED	4	4	4
Na ₂ Si ₂ O ₅	2	2	2
Na ₂ CO ₃	19,5	19,5	19,5
Natriumcitrat-dihydrat	15	22,5	30

(fortgesetzt)

Alle Angaben in g/Probe	ADW.1	ADW.2	ADW.3
HEDP	0,5	0,5	0,5

[0097] Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel zeigen sehr gute Spüleigenschaften.

[0098] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Partikeln, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als erfindungsgemäßes Herstellverfahren bezeichnet wird. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

(A) mindestens einen Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten, und

(B) mindestens ein kationisches oder anionisches Homo- oder Copolymer miteinander gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser vermischt, gegebenenfalls vorhandenes Wasser weitgehend entfernt und dann mit

(C) mindestens einem Additiv, gewählt aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren,

im trockenen Zustand vermischt.

[0099] Komplexbildner (A), (Co)polymer (B) und Additiv (C) sind vorstehend definiert.

[0100] Das erfindungsgemäße Herstellverfahren beinhaltet mehrere Schritte. In einem ersten Schritt vermischt man Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) miteinander. Man kann Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) trocken miteinander vermischen. Um eine bessere Vermischung von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) zu erreichen, ist es jedoch bevorzugt, Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) in Gegenwart von Wasser miteinander zu vermischen, beispielsweise als wässrige Lösung oder wässrige Suspension mit einem Gehalt an Feststoff im Bereich von 10 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 590 Gew.-%.

[0101] Durch das Vermischen stellt man das gewünschte Mengenverhältnis von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) ein. Beispielsweise kann man ein Gewichtsverhältnis von Komplexbildner (A) zu (Co)polymer (B) im Bereich von 45:1 bis 9900 zu 1 einsetzen.

[0102] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man Wasser durch Sprühtrocknung, in einer anderen durch Sprühgranulierung.

[0103] Bei einer Sprühtrocknung kann man eine wässrige Suspension oder vorzugsweise eine wässrige Lösung von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) mit einem heißen Gasstrom, beispielsweise mit heißem Stickstoff oder vorzugsweise mit heißer Luft, in einen Sprühturm einspeisen und dadurch zu Tröpfchen versprühen. "Heiß" bedeutet dabei mindestens 120°C, bevorzugt mindestens 125°C. Um eine Zersetzung von Komplexbildner (A) oder (Co)polymer (B) zu vermeiden, sollte der heiße Gasstrom eine Temperatur von 450°C nicht überschreiten, bevorzugt höchstens 220°C, gemessen jeweils am Anfang der Sprühtrocknung, also am Einlass. Die so erzeugten Tröpfchen haben vorzugsweise einen mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 550 µm, bevorzugt 20 bis 180 µm und noch mehr bevorzugt 30 bis 100 µm. Beim Versprühen verdampft Wasser.

[0104] Bei einer Sprühgranulierung kann man eine wässrige Suspension oder vorzugsweise eine wässrige Lösung von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) mit einem heißen Gasstrom, beispielsweise mit heißem Stickstoff oder vorzugsweise mit heißer Luft, auf ein Fließbett von Partikeln, beispielsweise von Komplexbildner (A) oder von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B), sprühen. "Heiß" bedeutet dabei mindestens 120°C, bevorzugt mindestens 125°C. Um eine Zersetzung von Komplexbildner (A) oder (Co)polymer (B) zu vermeiden, sollte der heiße Gasstrom eine Temperatur von 350°C nicht überschreiten, bevorzugt höchstens 220°C, gemessen jeweils am Anfang der Sprühgranulierung, also am Einlass. Die so erzeugten Tröpfchen haben vorzugsweise einen mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 550 µm, bevorzugt 20 bis 180 µm und noch mehr bevorzugt 30 bis 100 µm. Beim der Sprühgranulierung verdampft Wasser. Die Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) enthaltenden Tröpfchen lassen den Feststoff, also molekular disperse Mischung von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B), auf bereits im Granulator vorhandene Partikel aufwachsen.

[0105] Durch Ausführungsformen wie Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung wird Wasser, so es beim Vermischen von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) vorhanden war, weitgehend entfernt. Unter "weitgehend entfernt" wird dabei verstanden, dass man Partikel erhält, die eine Restfeuchte aufweisen können, beispielsweise im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, aber vorzugsweise nicht mehr. Die Partikel - also Pulver oder Granulat oder Pellets - sind frei fließende Pulver, die für das unbewaffnete Auge einen trockenen Eindruck machen.

[0106] In einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man die so erhältlichen Partikel mit Additiv (C), und zwar im trockenen Zustand.

[0107] Der Mischvorgang kann dabei in den üblichen Mischaggregaten, wie z. B. Trommelmischer, V-Blender, Taumel- oder Turbula Mischer, Konus-Mischer (z. B. Nauta-Mischer), Pflugschar-Mischer (Lödige-Mischer), High-Shear-Mischer (Diosna-Mischer) oder Intensivmischer-Schnellmischer (Eirich-Mischer) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Mischprozess in Mischern, die geringe Scherkräfte auf das Mischgut ausüben, wie z. B. Taumelmischer,

Konus-Mischer und Pflugscharmischer.

[0108] Vorzugsweise legt man Partikel von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) vor und gibt dann Additiv (C) zu und mischt anschließend. Um ein schonendes Mischen zu gewährleisten, arbeitet man mit möglichst kurzen Mischzeiten. So ist z. B. für die Herstellung von 100 g der erfindungsgemäßen Partikel in einem Turbula-Mischer eine Mischzeit von 3 Minuten vollkommen ausreichend.

[0109] Wenn Partikel von Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) in Pulverform über eine Sprühtrocknung hergestellt werden, dann kann man Additiv (C) vorteilhaft separat von der wässrigen Lösung des Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) direkt in den Sprühturm eindosieren. Mögliche Stellen zur Zudosierung sind das obere Ende des Sprühtrockners, ein Dosieranschluss über ein Schauglas oder die Zudosierung über den Heißgasstrom. Gleiches gilt prinzipiell für eine Sprühgranulierung.

[0110] Ist eine Zudosierung von Additiv (C) in den Sprühturm nicht gewünscht oder aufgrund der Bauweise des Sprühturms nicht möglich, so kann man es in einem separaten Mischaggregat zudosieren, wie zuvor beschrieben.

[0111] Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erhält man erfindungsgemäße Partikel. Optional kann ein Siebschritt angeschlossen werden, um grob agglomerierte Partikel enthaltend Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B) und Additiv (C) oder grobe aus Additiv (C) stammende Partikel zu entfernen. Hierzu verwendet man ein Sieb mit einer Maschenweite von 1200 bis 2100 μm , bevorzugt 1300 bis 1500 μm . Sie lassen sich vorzüglich zu festen Geschirrspülmitteln verarbeiten und insbesondere zu festen Geschirrspülmitteln in der Form von Tabletten. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln in der Form von Tabletten, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als erfindungsgemäßes Tablettiervfahren bezeichnet.

[0112] Das erfindungsgemäße Tablettiervfahren kann man so durchführen, dass man erfindungsgemäße Partikel mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Stoff vermischt und danach zu Tabletten verpresst. Beispiele für geeignete nicht-ionische Tenside und für weitere Stoffe wie Builder, Enzyme sind vorstehend aufgezählt. Besonders bevorzugte Beispiele für nicht-ionische Tenside sind Hydroxymischether, beispielsweise Hydroxymischether der allgemeinen Formel (IV).

[0113] Das erfindungsgemäße Tablettiervfahren kann man als Direkttablettiervfahren ausführen, also ohne Tablettierhilfsstoffe, oder mit Hilfe eines oder mehrerer Tablettierhilfsstoffe. Es ist bevorzugt, das erfindungsgemäße Tablettiervfahren in Räumen durchzuführen, die eine geeignet niedrige relative Luftfeuchtigkeit aufweisen, beispielsweise bis zu 50%.

[0114] Das erfindungsgemäße Tablettiervfahren kann man bei Raumtemperatur durchführen unter Bedingungen mit oder ohne konditionierte Luft, wobei die Luftfeuchtigkeit und/oder Temperatur konstant gehalten werden. Unter diesen Bedingungen ist es vorteilhaft, die Tablettiereinrichtung gekapselt oder anderweitig von der Umgebung isoliert werden. Diese Bedingungen können beispielsweise bei hoher Luftfeuchtigkeit der Außenluft oder hoher Hygroskopizität einzelner Komponenten notwendig oder vorteilhaft sein.

[0115] Das erfindungsgemäße Tablettiervfahren führt man vorzugsweise mit einer Tablettenpresse durch. Geringe Stückzahlen an Tabletten kann man mit Hilfe einer manuell betriebenen Tablettenpresse herstellen. Für große Stückzahlen geeignete Ausführungsformen von Tablettenpressen sind Rundlauftablettenpressen, Walzentablettenpressen und Exzenterpressen. Vorzugsweise portioniert man zunächst erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel und verpresst es anschließend. Beim Verpressen wendet man einen Anpressdruck auf, geeignet sind Anpressdrücke im Bereich von 50 bis 500 MPa.

[0116] Im Anschluss an das Tablettieren entnimmt man die Tabletten der Tablettenpresse. In einem optionalen Schritt kann man die frisch hergestellten Tabletten noch beschichten ("coaten") oder verpacken.

[0117] Erfindungsgemäß hergestellte Tabletten neigen nur wenig zu Tablettenfehlern wie Kleben oder Deckeln. Unter dem Begriff "Kleben" wird in allgemeinen das Kleben der Tablettenmasse an den Pressflächen der Stempel und nicht das Verkleben der Tablette mit der Matrizenwand verstanden, d.h. die Adhäsion überwiegt die Kohäsion. Beim Deckeln löst sich nach dem Verdichten noch in der Matrize bzw. nach oder bei den Ausstoßen des Presslings eine an der Bruchstelle konvex gewölbte Deckschicht ab. Es kann sich sogar die ganze Tablette schichtenförmig aufspalten. Als Ursachen für das Deckeln kommen auf die Tablette wirkenden Radialdrücke durch die Pressmatrize, eine inhomogene Porositätsverteilung und Restspannungen in der Tablette sowie die elastische Rückdehnung der Partikeln und der gesamten Tablette beim Ausstoßen in Frage. Erfindungsgemäß hergestellte Tabletten lösen sich hingegen in Wasser schnell auf.

[0118] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele weiter erläutert.

I. Herstellung von Partikeln, enthaltend Komplexbildner (A) und (Co)polymer (B)

[0119] Es wurden die folgenden Ausgangsmaterialien eingesetzt:

Komplexbildner (A.1): MGDA- Na_3 , Racemat, als 40 Gew.-% Lösung in Wasser

Polymer (B.1): Polyacrylsäure M_w 4.000 g/mol, als Natriumsalz, vollständig neutralisiert, M_w bestimmt durch GPC

und auf die freie Säure bezogen.

Polymer (B.2): Polyacrylsäure M_w 4.000 g/mol, als Natriumsalz, 25 mol-% neutralisiert, M_w bestimmt durch GPC und auf die freie Säure bezogen.

5 **[0120]** Als Sprühgranulator diente für Laborzwecke ein zylindrisches Gefäß mit perforierter Bodenplatte, Durchmesser 148 mm, obere Grundfläche: 0,017 m², Höhe 40 cm, mit einem konischen Einsatz, innere Oberfläche 0,000785 m². Zum Betreiben des Sprühgranulators legte man 1 kg Granulat von MGDA-Trinatriumsalz vor, Durchmesser im Bereich 350 µm bis 1,2 mm. Ein Fließbett wurde erzeugt, indem man Stickstoff mit einer Temperatur von 150°C durch die Bodenplatte leitete, Menge: 42 Nm³ Stickstoff/h.

10 NI, Nm³: Norm-Liter bzw. Norm-Kubikmeter, Liter bzw. Kubikmeter bei 1 bar und 20°C

I.1 Herstellung einer Sprühlösung SL.1 und Herstellung von Partikeln

15 **[0121]** In einem Gefäß legte man 6,37 kg 40 Gew.-% Lösung von racemischem MGDA-Na₃ (Komplexbildner (A.1)) vor. Anschließend gab man 500 g einer 45 Gew.-% wässrigen Lösung von Polymer (B.1) zu und rührte 15 Minuten. Man erhielt Sprühlösung SL.1.

20 **[0122]** Man sprühte 1,9 Liter SL.1, die eine Temperatur von 20°C aufwies, in das Fließbett im Sprühgranulator mit Hilfe einer Zweistromdüse, absoluter Druck: 3,4 bar, 4,5 Nm³/h. Alle 30 Minuten entnahm man knapp oberhalb der perforierten Platte so viel Feststoffanteile mit Hilfe einer inline Austragsschnecke, dass 1 kg Granulat im Sprühgranulator verblieben. Der entnommene Feststoff wurde durch Sieben in drei Fraktionen aufgeteilt: Grobanteil, Durchmesser größer 1,25 mm, Feinanteil, Durchmesser kleiner 355 µm, mittlere Fraktion (355 µm < Durchmesser < 1,25 mm). Der Grobanteil wurde mit Hilfe einer Hammermühle ((Kinetatica Polymix PX-MFL 90D) bei 4000 U/min (Umdrehungen pro Minute), 2 mm mesh, vermahlen. Das so erhältliche Pulver wurde mit den Feinanteilen gemischt und dann in den Sprühgranulator zurückgegeben. Nach 2 Stunden erreichte man den stationären Zustand. Das Granulat hatte eine Restfeuchte im Bereich 25 von 10,5 bis 11 %.

I.2 Herstellung einer Sprühlösung SL.2 und Herstellung von Partikeln

30 **[0123]** In einem Gefäß legte man 6,69 kg 40 Gew.-% Lösung von racemischem MGDA-Na₃ (Komplexbildner (A.1)) vor. Anschließend gab man 297 g einer 45 Gew.-% wässrigen Lösung von Polymer (B.1) zu und rührte 15 Minuten. Man erhielt Sprühlösung SL.2.

[0124] Man granulierte entsprechend der Vorschrift von I.1, aber unter Verwendung von SL.2 statt SL.1.

I.4 Herstellung von erfindungsgemäßen Partikeln

35 **[0125]** Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Partikeln bzw. Vergleichspartikeln wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten gemäß Tabelle 2 in einem Taumelmischer für 3 Min. schonend gemischt. Man erhielt die entsprechenden Partikel.

40 **[0126]** Kieselsäure (C.1): Fällungskieselsäure, (D50) 13,5 µm, pH-Wert: 6,5, Oberfläche nach BET, ISO 9277: 190 m²/g, Stampfdichte 90 g/l, kommerziell erhältlich als Sipernat® 22s Kieselsäure (C.2): pyrogene Kieselsäure, pH-Wert: 4, Oberfläche nach BET, ISO 9277: 200 m²/g, Stampfdichte 50 g/l, kommerziell erhältlich als Aerosil® 200

Tabelle 2: erfindungsgemäße Partikel und Vergleichspartikel

Produkt/Komponente	(A.1) [Gew.-%]	(B) [Gew.-%]	(C) [Gew.-%]
V-(Part.1)	97,5	-	2,5 % (C.1)
V-(Part.2)	95	-	5 % (C.1)
V-(Part.3)	98	-	2 % (C.2)
V-(Part.4)	95	-	5 % (C.2)
(Part.5)	93	5% (B.1)	2 % (C.2)
(Part.6)	90	5% (B.1)	5 % (C.1)
V-(Part.7)	100	-	-

[0127] Alle Prozentanteile sind Gewichtsprozent und beziehen sich auf Feststoffgehalt. Alle Partikel (erfindungsgemäß oder Vergleichspartikel) hatten jeweils einen mittleren Durchmesser von 600 µm. Feinanteile und Bröckchen waren

durch Sieben entfernt, wie oben beschrieben. Die Restfeuchte lag jeweils bei 13%, bestimmt eine Stunde nach der Herstellung.

II. Tests der Tablettierbarkeit

[0128] Es wurden die folgenden Basismischungen "Basis-1" und "Basis-2" hergestellt, Tabelle 3:

Tabelle 3: Bestandteile der Basismischungen:

Komponente	"Basis-1" [g]	"Basis-2" [g]
Erfindungsgemäße Partikel bzw. Vergleichspartikel	20	30
$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	12	12
TAED	5	5
Disilikat	4	4
Natriumcitrat Dihydrat	20	10
Na_2CO_3	26	26
Polyacrylsäure M_w 4000 g/mol, als Natriumsalz, vollständig neutralisiert	6	6
Nicht-ionisches Tensid (IV.1)	1	1
Nicht-ionisches Tensid (IV.1): $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{40}\text{-O-}n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ Nicht-ionisches Tensid (IV.2): $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{-O-iso-C}_{10}\text{H}_{21}$		

[0129] Alle Mengenangaben beziehen sich auf Wirkstoff.

[0130] Für dieses Beispiel wurden insgesamt 470 Gramm Basismischung 1 oder 2 in einen Labormischer Somakon MP-M der Firma Somakon vorgelegt und trocken bei einer Temperatur von 60°C mit einer Mischerdrehzahl von 600 U/min und mit einer Mischzeit von 10 Minuten vorgemischt. Als Mischelement diente ein Mischwerkzeug am Behälterboden. Durch den Einsatz des Gegenläuferwerkzeuges am Behälterdeckel und durch ein Abstreifblech an der Behälterwand wurde die erforderliche Mischgüte erreicht.

[0131] Bei eingeschaltetem Mischer wurden anschließend 30 Gramm auf 65° C vorgewärmtes nicht-ionisches Tensid (IV.2) flüssig unter der Vermeidung der Bildung von Agglomeraten zudosiert. Anschließend wurde der Mischer entleert. Man erhielt Geschirrspülmittel gemäß Tabelle 4.

Tabelle 4: Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln und Vergleichs-Geschirrspülmitteln

Komponente/Name	Basismischung	Partikel	nio-Tensid (IV.2)
V-GSM.1	Basis-1	V-(Part.7)	6%
V-GSM.2	Basis-2	V-(Part.7)	6%
V-GSM.3	Basis-1	V-(Part.1)	6%
V-GSM.4	Basis-2	V-(Part.1)	6%
V-GSM.5	Basis-1	V-(Part.3)	6%
V-GSM.6	Basis-2	V-(Part.3)	6%
GSM.7	Basis-1	Part.5	6%
GSM.8	Basis-2	Part.6	6%

[0132] Prozentangaben in Gew.-% und bezogen jeweils auf Aktivgehalt des gesamten Geschirrspülmittels.

[0133] Allgemeines Vorgehen: Geschirrspülmittel gemäß Tabelle 3 wurde wie folgt tablettiert. Von jedem Geschirrspülmittel wurden jeweils 10 Tabletten mit dem Tablettentestgerät WHT 2 der Firma Pharmatest, Hainburg hinsichtlich ihrer Höhe und Bruchfestigkeit vermessen. Die durchschnittliche Tablettenhöhe war jeweils 5 mm. Wie man durch Augenscheinnahme ermittelte, wurde im Falle der Verwendung von Basismischungen, die erfindungsgemäßen Partikel enthielten, eine gute Festigkeit der Tabletten erreicht, und es gab keine Tablettierfehler. Bei der Verwendung von Basismischungen, die Vergleichspartikel enthielten, war die Anzahl der Tablettierfehler deutlich höher.

[0134] Die Auflösedauer wurde jeweils wie folgt bestimmt: eine Tablette wurde in einen Behälter mit einem Durchmesser von 65 mm und einem Volumen von 800 ml gegeben und in 600 ml Wasser mit der Hilfe eines Propellerrührers mit konstanter Drehgeschwindigkeit gelöst. Man maß die Zeit, bis der Brechungsindex der Lösung konstant wurde und visuell keine Feststoffteilchen zu erkennen waren.

Patentansprüche

1. Partikel, enthaltend

(A) insgesamt mindestens 90 Gew.-% Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten,
 (B) insgesamt im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens ein anionisches Homo- oder Copolymer und
 (C) insgesamt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% mindestens ein Additiv, gewählt aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren,

bezogen jeweils auf den Wirkstoffgehalt von gesamtem Partikel,
 wobei (Co)polymer (B) und Aminopolycarboxylat (A) molekular dispers miteinander vermischt sind und wobei sich Additiv (C) überwiegend auf der äußeren Oberfläche der Partikel befindet.

2. Partikel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man anionisches Homo- bzw. Copolymer wählt aus Poly(meth)acrylsäuren, die mit Alkalimetall partiell oder vollständig neutralisiert sind.

3. Partikel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Komplexbildner (A) wählt aus Methylglycindiacetat (MGDA) und Glutaminsäurediacetat sowie deren Alkalimetallsalzen.

4. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen mittleren Partikeldurchmesser (D50) im Bereich von 100 bis 800 µm aufweisen.

5. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mit Additiv (C) vollständig oder unvollständig umhüllt sind.

6. Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Additiv (C) eine pyrogene Kieselsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 1 nm bis 50 µm ist.

7. Verwendung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln.

8. Feste Geschirrspülmittel, enthaltend Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und mindestens ein nicht-ionisches Tensid.

9. Geschirrspülmittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem nicht-ionischen Tensid um einen Hydroxyalkylmischether handelt.

10. Verfahren zur Herstellung von Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man

(A) mindestens einen Komplexbildner, gewählt aus Aminopolycarboxylaten, und
 (B) mindestens ein kationisches Homo- oder Copolymer miteinander gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser vermischt, gegebenenfalls vorhandenes Wasser weitgehend entfernt und dann mit
 (C) mindestens einem Additiv, gewählt aus Fällungskieselsäuren und pyrogenen Kieselsäuren,

im trockenen Zustand vermischt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Wasser durch Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung entfernt.

12. Verfahren zur Herstellung von festen Geschirrspülmitteln in der Form von Tabletten, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren Stoff vermischt und danach zu Tabletten verpresst.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 18 5582

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DE 21 34 695 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 25. Januar 1973 (1973-01-25) * Ansprüche; Beispiele 5-7 *	1-12	INV. C11D3/12 C11D3/33 C11D3/37
A,D	WO 2013/000848 A1 (BASF SE [DE]) 3. Januar 2013 (2013-01-03) * Seiten 7-9; Ansprüche; Beispiele *	1-12	C11D7/32 C11D17/00 C11D17/06
A	US 2012/225450 A1 (LANG FRANK-PETER [DE]) 6. September 2012 (2012-09-06) * Absatz [0046]; Ansprüche; Beispiele *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. Januar 2017	Prüfer Pfannenstein, Heide
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 16 18 5582

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-01-2017

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 2134695	A1	25-01-1973	KEINE	

15	WO 2013000848	A1	03-01-2013	CA 2838224 A1	03-01-2013
				CN 103649017 A	19-03-2014
				EP 2726442 A1	07-05-2014
				ES 2578183 T3	21-07-2016
				JP 2014523466 A	11-09-2014
				KR 20140053132 A	07-05-2014
20				PL 2726442 T3	30-11-2016
				RU 2014102631 A	10-08-2015
				WO 2013000848 A1	03-01-2013

25	US 2012225450	A1	06-09-2012	KEINE	

30					
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2013000848 A [0004]
- EP 0851023 A [0067]
- DE 19819187 A [0067]