

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 848 750 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int Cl.⁶: **C11D 7/12, C11D 3/10,
C11D 7/26, C11D 3/20,
C11D 11/04**

(21) Anmeldenummer: **96930091.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP96/03730

(22) Anmeldetag: **23.08.1996**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/09411 (13.03.1997 Gazette 1997/12)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GRANULARER VORPRODUKTE NIEDERALKALISCHER REINIGUNGSMITTEL**

PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED PRECURSORS OF LOW ALKALINITY DETERGENTS

PROCEDE DE PREPARATION DE PRODUITS GRANULES PRECURSEURS DE DETERGENTS DE FAIBLE ALCALINITE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT

(30) Priorität: **01.09.1995 DE 19532304**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:
• **HÄRER, Jürgen**
D-40597 Düsseldorf (DE)

- **JESCHKE, Peter**
D-41468 Neuss (DE)
- **HOLDERBAUM, Thomas**
D-40789 Monheim (DE)
- **WIEMER, Frank**
D-40699 Erkrath (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 504 091 **WO-A-93/17089**
WO-A-95/12654 **DE-A- 4 232 170**
US-A- 5 256 327

EP 0 848 750 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung granularer Vorprodukte niederalkalischer Reinigungsmittel, die sich durch eine verbesserte Kornbeständigkeit und geringerer Feinkornanteile auszeichnen und die in üblicher Weise zu niederalkalischen Reinigern für das maschinelle Geschirrspülen konfektioniert werden können.

[0002] Aus der japanischen Anmeldung JP-A-1-146998 (Matsushita Electric Industrial Co.) ist ein Reinigungsmittel für den Einsatz in Geschirrspülgeräten bekannt, das 1 bis 30 Gew.-% einer Peroxyverbindung sowie 10 bis 30 Gew.-% Oxosäuresalze und/oder Aminopolycarbonsäuresalze enthält und phosphatfrei ist. Als Vorteil dieser Zusammensetzung wird ausgelobt, daß niedriger pH-Wert mit Abwesenheit von Chlorverbindungen kombiniert sind. Über Herstellung und Kornaufbau dieser Mittel ist in der japanischen Anmeldung nichts beschrieben. In der deutschen Patentanmeldung DE 42 32 170 AI der Anmelderin wird ein schwach alkalisches Mittel für das maschinelle Geschirreinen beschrieben, bei dem als wesentliche Komponente Natriumcitrat, Natriumhydrogencarbonat, ein Bleichmittel, ein Bleichmittelaktivator und Enzyme enthalten sind und das in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 8 bis 10 aufweist. Die dort genannten Mittel sind granular. Detaillierte Angaben zur Herstellung sind jedoch nicht enthalten.

[0003] In der europäischen Anmeldung EP 414 197 (Beckiser) wird ein Maschinengeschirrspülmittel beansprucht, welches mindestens 25 Gew.-% einer Kombination aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat enthält, frei ist von Metasilikaten, frei ist von Chlorbleichmitteln und in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung einen mildalkalischen pH-Wert von weniger 10,5 aufweist. Als weitere Komponente kann hier ein Acrylsäuremaleinsäurecopolymer als Natriumsalz vorhanden sein. Über die Herstellung der Mittel ist nur zu entnehmen, daß sie als trockene Pulver oder Granulate in herkömmlicher Weise formuliert werden.

[0004] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 530 635 (Benckiser) ist bekannt, ein flüssiges oder pulverförmiges, phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend ein Buildersystem, herzustellen, bei dem in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung ein pH-Wert von 5 bis 9 erreicht wird und das ein Buildersystem enthält aus dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure oder dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure und einem Polymer. Auch diese Patentanmeldung enthält keine dezidierten Angaben zur Herstellung der Produkte.

[0005] In der deutschen Patentanmeldung DE-A-42 28 786 der Anmelderin schließlich ist ein Geschirrspülmittel mit ausgewähltem Buildersystem beschrieben, das fest, niederalkalisch, phosphat- und chlorfrei sein soll und neben einem organischen wasserlöslichen Builder, Alkalicarbonat, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Tenside und andere übliche Bestandteile enthält, wobei die Builderkomponente Oxidationsprodukte von Polyglucosanen und/oder deren lösliche Salze enthält. Zur Herstellung wird ein Mischgranulationsverfahren offenbart, bei dem die Builderkomponente in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente in Gegenwart einer Flüssigkeit gemischt und granuliert wird.

[0006] Niederalkalische Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen der vorgenannten Art haben in den letzten Jahren kontinuierlich am Markt Bedeutung gewonnen. Grund dafür ist, daß die Produkte bei hohem Leistungsniveau ohne Verätzungsgefahren gehandhabt werden können.

[0007] Bei der Herstellung dieser Produkte werden im allgemeinen Granulationsverfahren angewendet. Hierbei hat es sich gezeigt, daß es im technischen Rahmen schwierig ist, stabile, gleichförmige Granulate mit geringem Feinstoffanteil zu erhalten. Dies gilt insbesondere für Produkte auf Basis der Alkalimetallsalze der Kohlensäure und von Alkalimetallsalzen von Polycarbonsäuren. Grund dafür ist, daß die genannten Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze, wie Soda, Natriumbicarbonat und Natriumcitrat, um die wichtigsten Rohstoffe dieser Klasse zu nennen, vergleichsweise grobkristalline Substanzen sind, die sich bei einem Granulationsprozeß schwer zu einem festen Korn verbacken lassen. Insbesondere Citrat ist nur schwer oder nicht mit den übrigen Bestandteilen Soda und Bicarbonat granulierbar. So daß bei dem Granulationsprozeß dieser Bestandteile im eigentlichen Sinne überhaupt keine homogenen Granulate aus Citrat, Soda und Bicarbonat entstehen, sondern mehr oder weniger in homogene Mischungen, deren Homogenität vor allem von der Kornverteilung der eingesetzten Rohstoffe abhängt. Dies ist jedoch äußerst ungünstig für die Produkthomogenität. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten, insbesondere aus Kostengründen müssen jedoch Rohstoffe unterschiedlichster Kornverteilung verarbeitbar sein.

[0008] Insbesondere bei langem Transport und Rütteln zerfallen daher die Granulatkörner, was dazu führt, daß einzelne Bestandteile als Feinkorn, entmischt, sich am Packungsboden sammeln und somit neben Problemen der Rezepturkonstanz durch Entmischungsvorgänge, auch ein vom Verbraucher nicht gewünschtes Erscheinungsbild des Produktes liefern.

[0009] Die Erfindung will an diesem Punkt Abhilfe schaffen; sie geht von zwei Erkenntnissen aus. Zum einen wurde beobachtet, daß bei der in situ Herstellung der Alkalimetallsalze von Polycarbonsäuren aus Alkalicarbonaten unter mischenden und granulierenden Bedingungen stabile feinstoffarme Granulate erhalten werden können. Weiterhin wurde die Erkenntnis gewonnen, daß sich Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat in Gegenwart von Wasser großtechnisch in günstiger Weise in Hydrogencarbonate und Salzen von Polycarbonsäuren überführen lassen, wenn man den Alkalicarbonaten gleich zu Beginn der Reaktion einen Anteil an den Alkalisalzen der Polycarbonsäuren bei-

mischt.

[0010] Die großen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden wissenschaftlich nicht voll verstanden, doch kann spekuliert werden, daß das bessere Granulationsverhalten auf die Ausbildung kleinerer, eventuell miteinander verwachsener Kristalle zurückzuführen ist und daß der Effekt der Polycarbonsäurealkalimetallsalze auf die Reaktion von Alkalicarbonaten mit den Säuren im weitesten Sinne analog einer Pufferwirkung verstanden werden kann.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung granularer Vorprodukte niederalkalischer Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, bestehend aus Alkalimetallsalzen der Kohlensäure und organischer Polycarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Teilmenge der Salze der Polycarbonsäuren in üblicher Weise herstellt, so dann in Gegenwart von 2 bis 12 Gew.-% Wasser, Alkalicarbonat in Gegenwart der Alkalimetallsalze der Polycarbonsäuren mit der freien Polycarbonsäure zu deren Salzen und im wesentlichen Alkalihydrogencarbonat bei Temperaturen unterhalb von 60 °C umsetzt.

[0012] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein granulares Vorprodukt eines maschinellen Geschirrspülmittels, enthaltend 20 bis 70 Gew.-% Trinatriumcitratdihydrat, 20 bis 60 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, 0 bis 10 Gew.-% Natriumcarbonat sowie 0 bis 4 Gew.-% nichtionische Tenside in inniger Abmischung, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0013] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Alkalimetallsalze der Kohlensäure und von Polycarbonsäuren eingesetzt. Bevorzugt finden die Natriumsalze der Kohlensäure wie Natriumcarbonat (Soda, wasserfrei oder in hydratisierter Form) und Natriumhydrogencarbonat Verwendung. Auch bei den Salzen der Polycarbonsäuren sind die Natriumsalze bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Polycarbonsäure ist die Citronensäure, ein besonders bevorzugtes Salz ist Trinatriumcitrat, insbesondere Trinatriumcitratdihydrat. Eingesetzt werden können jedoch auch andere Polycarbonsäuren, zum Beispiel Äpfelsäure, Weinsäure, stickstoffhaltige Polycarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Triethyltetraaminhexaessigsäure, Methylglycindiessigsäure und dergleichen. Eingesetzt werden können auch die in der DE-A-42 28 786 genannten Oxidationsprodukte von Polyglucosanen. Es ist auch möglich Copolymere polymerisierbare Säuren, gewünschtenfalls mit Estern und Sulfonsäuren copolymerisiert, einzusetzen. So insbesondere Copolymere auf Basis Acrylsäure-Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Vinylacetat (verseift zu Vinylalkohol), Methacrylsäure-Maleinsäureanhydrid und dergleichen.

[0014] Vom Mengengerüst her bewegen sich die granularen Vorprodukte im Rahmen der folgenden Zusammensetzung:

20 bis 70 Gew.-% Polycarbonsäurealkalisalz,
20 bis 60 Gew.-% Alkalihydrogencarbonat,
0 bis 10 Gew.-% Alkalicarbonat,

weitere Bestandteile, wie zum Beispiele Tenside in Mengen von 0,1 bis zu 10, vorzugsweise jedoch nur bis zu 5 und insbesondere nur bis zu 4 Gew.-%, können anwesend sein.

[0015] Der Fachmann kann dabei die Rezepturbestandteile so wählen, daß Mittel entstehen, die in 1-gewichtsprozentiger Lösung einen pH-Wert zwischen 7 und 11, insbesondere 8 und 10 und insbesondere 8 bis 9, aufweisen.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, daß in einer ersten Stufe das Alkalimetallsalz einer Polycarbonsäure in üblicher Weise hergestellt wird. Dies kann durch Umsetzen der Polycarbonsäure, zum Beispiel mit Alkalilauge, Alkalihydrogencarbonat oder Alkalicarbonat geschehen. In einer zweiten Stufe wird dann in Gegenwart dieser Polycarbonsäuresalzmenge das Alkalicarbonat, also beispielsweise Natriumcarbonat, mit der Polycarbonsäure, also zum Beispiel Citronensäure, zu Alkalihydrogencarbonat und dem Salz der Polycarbonsäure umgesetzt. Diese Umsetzung findet in Gegenwart von geringen Wassermengen, nämlich 2 bis 12 Gew.-% vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% Wasser statt.

[0017] Für die Ausführung der Erfindung stehendem Verfahrenstechniker eine Reihe von Alternativen zur Verfügung. So kann beispielsweise das Salz der Polycarbonsäure in einem Mischer, Granulator oder dergleichen vorgelegt werden und sodann können in Gegenwart der Wassermenge die anderen Bestandteile kontinuierlich oder portionsweise zugegeben werden.

[0018] Nach einer weiteren Ausführungsform kann auch in einem kontinuierlichen Mischer gearbeitet werden, in dem der vorgelegten Menge an Polycarbonsäuresalz die anderen Substanzen und das Wasser kontinuierlich zugegeben werden.

[0019] Weiterhin kann auch in der Weise gearbeitet werden, daß alle Feststoffe in einem Granulationsmischer vorgelegt werden und sodann durch Zugabe von Wasser die Reaktion gestartet wird.

[0020] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es bevorzugt sein, die Reaktion unter so schonenden Bedingungen zu führen, daß ein Großteil des Alkalicarbonats in Hydrogencarbonat und das Natriumsalz der Polycarbonsäure überführt wird. Arbeitet man unter drastischen Bedingungen, also zum Beispiel unter Erwärmen oder aber in Gegenwart von nur geringen Mengen an Polycarbonsäuresalz, so entsteht anstelle von Hydrogencarbonat in sub-

stantiellem Umfang Alkalicarbonat und freies CO₂.

[0021] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die schonende Fahrweise bevorzugt, dies gilt insbesondere dann, wenn die Reaktion der Einfachheit halber nicht in einem gesonderten Reaktor, sondern quasi als Feststoffreaktion in disperser Phase mit hohem Feststoffanteil in einem Mischer unter gleichzeitigem Granulieren durchgeführt wird.

[0022] Der Mischer hat die Aufgabe, die Reaktion durch inniges Vermischen der Reststoffe vollständig ablaufen zu lassen und ein granulares Korn aufzubauen unter Umständen durch Zugabe weiterer Granulationshilfsmittel wie Tenside, Polycarboxylat-Lösungen. Verwendet wurden daher Mischer die zur Granulations geeignet sind und in denen sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min einstellen lassen.

[0023] Geeignete Mischer sind z. B. Eirich^(R) Mischer der Serien R oder RV, hergestellt durch Maschinenfabrik Gustav Eirich, Hardheim, Deutschland, die Fukae^(R) FS-G Mischer, hergestellt durch Fukal Powtech Kogyo Co., Japan die Lödige^(R) FM, KM und CB Mischer, hergestellt durch Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Deutschland oder die Drais^(R) Serien T oder K-T, hergestellt durch Drais Werke GmbH, Mannheim, Deutschland.

[0024] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden als Alkalicarbonat Soda eingesetzt und als Polycarbonsäuresalz Natriumtricitrat-2-hydrat. Als Säure wird dann mit Citronensäure gearbeitet und es wird Natriumhydrogencarbonat in inniger Abmischung mit Natriumtricitratdihydrat und gewünschtenfalls geringen Mengen Soda erhalten.

[0025] Die Gewichts-Menge an Polycarbonsäurenatriumsalzen, das in die Reaktion quasi als Puffer vorgelegt wird, kann vom Fachmann frei bestimmt werden, bezogen auf die Sodamenge beträgt sie 10 bis 500 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 150 Gew.-%, bezogen auf Alkalicarbonat.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren wird so gesteuert, daß der Restgehalt an Alkalicarbonat weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%, beträgt. Geringe Alkalicarbonatgehalte bei gleichzeitig hoher Menge an Hydrogencarbonat erreicht man, indem man 50 bis 150 Gew.-%, bezogen auf Alkalicarbonat an Polycarbonsäuresalzen, vorgibt und bei schonenden Temperaturbedingungen arbeitet. Höhere Gehalte an Alkalicarbonat, bei gleichzeitig weniger Hydrogencarbonat, erreicht man, indem man entweder bei höheren Temperaturen arbeitet oder mit geringeren Mengen der Salze der Polycarbonsäuren startet.

[0027] Es ist für den Fachmann jedoch auch möglich, im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Nach Trocknungsschritt aus Alkalihydrogencarbonat Alkalicarbonat zu erzeugen. Dies geschieht insbesondere dann, wenn die Temperatur auf oder über den Zersetzungspunkt des Natriumhydrogencarbonats erhöht wird. So kann beispielsweise in einem nachfolgenden Trockenschritt, zum Beispiel in einem Wirbelschichttrockner die Menge an Alkalicarbonat zu Lasten der Menge an Alkalihydrogencarbonat erhöht werden, so zum Beispiel bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, besonders 100 °C bis 150 °C.

[0028] Als weitere Bestandteile können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Tenside miteingesetzt werden. Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden liegt im allgemeinen zwischen 0,5 Gew.-% und 8 Gew.-% und kann vorzugsweise 0,8 bis 5 Gew.-% betragen. Übliche Tenside für Reinigungsmittel zählen zu den Gruppen der anionischen, der nichtionischen und/oder der zwitterionischen Tenside, wobei der Einsatz von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden bevorzugt ist. Als Aniontenside kommen insbesondere Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen in Betracht. Als Tenside vom Sulfonattyp werden beispielsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzosulfonate, Olefinsulfonate, Ester und Alpha-Sulfofettsäuren oder Alpha-Sulfofettsäure-Disalze eingesetzt. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. aus C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen oder aus C₁₀₋₂₀-Oxoalkoholen, und die diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten Alkohole kommen in Betracht.

[0029] Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 20 Mol EO an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide und Alkansulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen Niotensiden aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül, insbesondere dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Außerdem können als nichtionische Tenside aus Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Geschirreinigungsmittel der Erfindung nicht mehr als 10 Gew.-% wasserlösliche organische Komplexbildner bzw. Co-Builders aus der Gruppe der synthetischen polymeren Polycarboxylate, unter denen die Salze von Polymerisationsprodukten ungesättigter Carbonsäuren verstanden werden und zu denen beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleinate oder Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid gehören. Derartige Substanzen fehlen in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise ganz.

[0031] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten festen Geschirrspülmittel können noch bis zu 10 Gew.-% weitere Alkalisierungsmittel enthalten. Zu diesen zählen insbesondere die Alkalisilikate. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Portil (R) im Handel erhältlich. Eingesetzt werden können auch Compounds aus Alkalisilikaten und Soda, wie sie im Handel erhältlich sind.

[0032] Die Verfahrensprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere als granulare Vorprodukte für die Erzeugung von Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen. Sie enthalten in der Regel keine Oxidationsmittel und auch nicht die in maschinellen Geschirrspülmitteln vorhanden, teils empfindlichen mengenmäßig kleinen Bestandteile. Um aus den Produkten maschinelle Geschirrspülmittel herzustellen, können sie mit diesen restlichen Bestandteilen zu den Endprodukten gemischt oder granuliert werden. Zu diesen restlichen Bestandteilen zählen in erster Linie Bleichmittel und Bleichaktivatoren.

[0033] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$) oder persaurer Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Geeignete Bleichaktivatoren für diese Oxidationsmittel sind insbesondere die mit H_2O_2 organische Persäuren bildenden N-Acyl bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin.

[0034] Üblicherweise werden die Vorprodukte mit den Bleichmitteln und sonstigen Bestandteilen in Mengen von etwa 7 : 3 bis 9 : 1 gemischt. Der Gehalt der dann fertig konfektionierten Geschirrspülmittel an Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis beträgt vorzugsweise etwa 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eines Bleichaktivators.

[0035] Zu den erfindungsgemäßen Vorprodukten können außer den erwähnten Bleichmitteln und Bleichaktivatoren noch weitere, üblicherweise jeweils nur in kleinen Mengen vorliegende, Wirkstoffe gegeben werden. Diese Stoffe werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das endgültig hergestellte Reinigungsmittel, eingesetzt. Zu diesen Kleikomponenten gehören beispielsweise Schauminhibitoren und Enzyme von der Art der Proteasen, Amylasen, Lipasen und/oder Cellulasen sowie nicht als Kristallwasser gebundenes oder in ähnlich fester Form mit den Bestandteilen assoziiertes Wasser. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein und werden vorzugsweise in Mengen von insgesamt nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4 Gew.-% eingesetzt. Geeignete nicht-tensidartige und bevorzugt eingesetzte Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure. Möglich ist auch der schauminhibierende Einsatz langkettiger Seifen. Geeignet können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren sein, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Bevorzugt sind diese Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0036] Weitere hier einsetzbare Substanzen sind Silberschutzmittel, dies sind insbesondere anorganische Übergangsmetallsalze, z. B. Mangansalze wie Mangansulfat, Kaliumhexafluorotitanat und dergleichen, anorganische Übergangsmetallkomplexe, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Benzotriazol oder Isocyanursäure, natürliche Aminosäuren wie Cystin, Histidin, Methionin, reversible organische Redoxsysteme wie Chinon/Hydrochinon und/oder reversible anorganische Redoxsysteme wie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

[0037] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Vorprodukte können weiterhin zu Tabletten weiterverarbeitet werden. Dazu werden die Vorprodukte mit den genannten weiteren Bestandteilen in einem Mischer miteinander vermischt und als Gemisch mittels herkömmlichen Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ bis $1\,500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm auf.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten granularen Reinigungsmittelvorprodukte sind stabile Granulate, sie zeigen geringen Feinstoffanteil und lassen sich insbesondere mit den genannten weiteren Bestandteilen in günstiger Weise aufbauen. Zu homogenen, nichtentmischenden Reinigungsmitteln weiter granulieren.

[0039] Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei dem Neutralisations- und Granulierungsschritt nur sehr geringe Mengen an Kohlendioxid entstehen. Es zeigt sich z.B. durch die überraschend hohen Schüttgewichte (es können Schüttgewichte über 900 g/l erzeugt werden) dies wiederum zeigt, daß die Verfahrensprodukte nicht durch CO_2 aufgebläht sind.

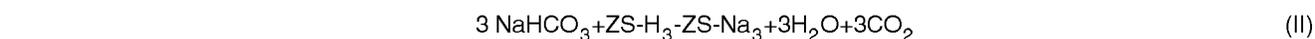
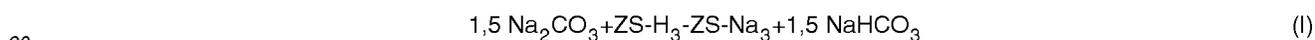
Beispiele

[0040] In einem Drais Mischer PMH 12,5 Tex wurden die folgenden Ansatzmengen zu einem granularen Vorprodukt verarbeitet:

EP 0 848 750 B1

	Beispiel Nr.	1	2	3
		kg	kg	kg
5	C ₈ /C ₁₀ Alkylpolyglycosid, DP ca. 1,4 35 %ige wässrige Lösung	0,17	0,17	0,17
	C ₁₂ C ₁₄ Fettalkohol, 4 E0	0,08	0,08	0,08
	C ₁₂ C ₁₄ Fettalkohol, 10 E0 Buthylether	0,03	0,03	0,03
	Trinatriumcitrat 2 H ₂ O (TNC)	2,48	2,48	2,48
10	Soda calc.	2,23	2,96	2,23
	Natriumhydrogencarbonat	3,11	2,37	3,11
	Zitronensäure 1 H ₂ O (Z5-H ₃)	1,87	1,87	1,87

In den Beispielen 1 und 2 wurden TNC, Soda und Zitronensäure vorgelegt, bei laufendem Mischer unter Zugabe von Wasser neutralisiert und nach Zugabe von Bicarbonat, der Tenside und einer zweiten Wassermenge granuliert. Beispiel Nr. 3 unterscheidet sich von Beispiel 1 nur dadurch, daß Bicarbonat zu Beginn mit vorgelegt wurde. Hierdurch ist gemäß den beiden möglichen Parallelreaktionen eine begünstigte CO₂-Bildung zu erwarten:



[0041] Die so erhaltenen Granulate wurden in einem Wirbelschichtrockner getrocknet.

[0042] Während der Granulation entstanden die folgenden Mengen CO₂:

Beispiel Nr.	1	2	3
CO ₂ (kg)	0,44	0,36	0,43
CO ₂ (%)	4,4	3,6	4,3

[0043] Die prozentualen Angaben sind auf die Ansatzmenge bezogen und überraschenderweise trotz der in Beispiel 3 im Neutralisationsschritt anwesenden hohen Bicarbonatmengen niedrig.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung granularer Vorprodukte niederalkalischer Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen, bestehend aus Alkalimetallsalzen der Kohlensäure und organischer Polycarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Teilmenge der Salze der Polycarbonsäuren in üblicher Weise herstellt, so dann in Gegenwart von 2 bis 12 Gew.-% Wasser, Alkalicarbonat in Gegenwart der Alkalimetallsalze der Polycarbonsäuren mit der freien Polycarbonsäure zu deren Salzen und im wesentlichen Alkalihydrogencarbonat bei Temperaturen unterhalb von 60 °C umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter gleichzeitigem Granulieren der Bestandteile durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem zur Granulation geeigneten Mischer durchführt und Verweilzeiten von 1 bis 10 min einstellt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der vorgelegten Salze der Polycarbonsäuren 10 bis 500 Gew.-% vorzugsweise 50 bis 150 Gew.-% der Alkalicarbonatmenge beträgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarbonsäure bzw. deren Natriumsalzen, insbesondere Trinatriumcitrat, eingesetzt wird und daß als Alkalicarbonat Soda eingesetzt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sodamenge bis auf einen Restgehalt

EP 0 848 750 B1

von 20 Gew.-% (bezogen auf Gesamtansatz) vorzugsweise 10 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% zu dem Polycarbonsäuresalz und Natriumhydrogencarbonat umgesetzt wird.

- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumhydrogencarbonat anschließend, zumindest teilweise, durch Erwärmen in Natriumcarbonat umgewandelt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einem Wirbelschichtrockner durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile Tenside, insbesondere Niotenside, wie Alkylpolyglykoside und/oder Alkoxylierungsprodukte langkettiger Alkohole mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol eingesetzt werden.
- 15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffmischungen in an sich bekannter Weise durch Zugabe von Peroxyverbindungen und anderen, in maschinellen Geschirrspülmitteln üblichen Komponenten, wie Silberschutzmittel, Farbstoffe, Duftstoffe und dergleichen endkonfektioniert werden.
- 20 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stoffgemische in an sich bekannter Weise mit weiteren, in maschinellen Geschirrspülmitteln üblichen Bestandteilen zu Stücken, insbesondere Tabletten, verpreßt.
- 25 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis von Soda, Natriumhydrogencarbonat und in Salzen von Polycarbonsäuren so wählt, daß die Mittel in lprozentiger Lösung einen pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise von 8 bis 10, aufweisen.
- 30 13. Granulare Vorprodukte eines maschinellen Geschirrspülmittels, enthaltend 20 bis 70 Gew.-% Trinatriumcitratdihydrat, 20 bis 60 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, bis 10 Gew.-% Natriumcarbonat sowie 0 bis 4 Gew.-% nicht-ionische Tenside in inniger Abmischung, hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 12.

Claims

- 35 1. A process for the production of granular compounds of low-alkali machine dishwashing detergents consisting of alkali metal salts of carbonic acid and organic polycarboxylic acids, characterized in that a partial amount of the salts of the polycarboxylic acids is prepared in the usual way, after which alkali metal carbonate is reacted with the free polycarboxylic acid in the presence of the alkali metal salts of the polycarboxylic acids to form the salts of the free polycarboxylic acid and, essentially, alkali metal hydrogen carbonate, the reaction being carried out in the presence of 2 to 12% by weight of water at temperatures below 60°C.
- 40 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the components are granulated during the reaction.
3. A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the reaction is carried out in a mixer suitable for granulation over residence times of 1 to 10 mins.
- 45 4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the quantity of salts of the polycarboxylic acids initially introduced is between 10 and 500% by weight and preferably between 50 and 150% by weight of the quantity of alkali metal carbonate.
- 50 5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the polycarboxylic acid or polycarboxylic acid sodium salt used is in particular trisodium citrate and in that the alkali metal carbonate is soda.
- 55 6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that all but 20% by weight (based on the total), preferably all but 10% by weight and more preferably all but 5% by weight of the soda is reacted to the polycarboxylic acid salt and sodium hydrogen carbonate.
7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the sodium hydrogen carbonate is subsequently converted at least partly into sodium carbonate by heating.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the heat treatment is carried out in a fluidized bed dryer.
9. A process as claimed in claims 1 to 8, characterized in that surfactants, more especially nonionic surfactants, such as alkyl polyglycosides and/or alkoxylation products of long-chain alcohols with 2 to 10 moles of ethylene oxide per mole of alcohol, are used as further components.
10. A process as claimed in claims 1 to 9, characterized in that the mixtures are made up into the end product in known manner by addition of peroxy compounds and other components typically encountered in machine dishwashing detergents, such as silver protectors, dyes, fragrances and the like.
11. A process as claimed in claims 1 to 9, characterized in that the mixtures are pressed in known manner with other components of machine dishwashing detergents to form shapes, particularly tablets.
12. A process as claimed in claims 1 to 11, characterized in that the ratio of soda, sodium hydrogen carbonate and salts of polycarboxylic acids is selected so that a 1% solution of the detergents has a pH value of 7 to 11 and preferably 8 to 10.
13. Granular compounds of a machine dishwashing detergent containing 20 to 70% by weight of trisodium citrate dihydrate, 20 to 60% by weight of sodium hydrogen carbonate, up to 10% by weight of sodium carbonate and 0 to 4% by weight of nonionic surfactants in the form of an intimate mixture prepared by the process claimed in claims 1 to 12.

Revendications

1. Procédé de fabrication de produits intermédiaires granulaires de détergents faiblement alcalins pour le lavage de la vaisselle à la machine, constitué de sels de métaux alcalins de l'acide carbonique et d'acides polycarboxylique organiques, caractérisé en ce qu'on produit une quantité partielle des sels des acides polycarboxyliques de manière habituelle, puis on fait réagir en présence de 2 à 12 % d'eau, de carbonate de métal alcalin en présence des sels de métaux alcalins des acides polycarboxyliques avec l'acide polycarboxylique libre pour donner leurs sels et essentiellement du carbonate acide de métal alcalin à des températures inférieures à 60°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction en granulant simultanément les composants.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction dans un mélangeur approprié pour la granulation et en ce qu'on règle des temps de séjour de 1 à 10 minutes.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité des sels des acides polycarboxyliques disposés s'élève de 10 à 500 % en poids, de préférence à 50 à 150 % en poids de la quantité de carbonate de métal alcalin.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il utilise comme acide polycarboxylique ou comme sels de sodium de cet acide, en particulier le citrate trisomique, et en ce qu'on utilise comme carbonate de métal alcalin le carbonate de sodium.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir la quantité de carbonate de sodium jusqu'à une teneur résiduelle de 20 % en poids (par rapport à la charge totale), de préférence de 10 % en poids et en particulier de 5 % en poids pour donner le sel d'acide polycarboxylique et le carbonate acide de sodium.

EP 0 848 750 B1

7. Procédé selon les revendications 1 à 6,
caractérisé en ce qu'
on transforme ensuite le carbonate acide de sodium, au moins en partie, par chauffage, en carbonate de sodium.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7,
caractérisé en ce qu'
on conduit le traitement à la chaleur dans un dessiccateur à lit fluidisé.
- 10 9. Procédé selon les revendications 1 à 8,
caractérisé en ce qu'
on utilise comme autres composants des agents tensioactifs actifs, en particulier des niotensides, comme les
alkylpolyglycosides et/ou les produits d'alkylation d'alcools à longue chaîne avec de 2 à 10 moles d'oxyde d'éthy-
lène par mole d'alcool.
- 15 10. Procédé selon les revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu'
on met sous la forme finale les mélanges de produits de façon connue en ajoutant des composés peroxy et d'autres
composants habituels dans les détergents pour lavage de vaisselle à la machine, comme des agents protecteurs
à base d'argent, des colorants, des parfums, ou analogues.
- 20 11. Procédé selon les revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu'
on presse les mélanges de produits de façon connue avec d'autres composants habituels dans les détergents
pour machines à laver la vaisselle afin d'obtenir des morceaux et en particulier des comprimés.
- 25 12. Procédé selon les revendications 1 à 11,
caractérisé en ce qu'
on choisit le rapport du carbonate de sodium, du carbonate acide de sodium et, dans les sels, des acides polycar-
boxyliques, de manière que les agents, dans une solution à 1 % en poids, présentent un pH de 7 à 11, de préférence
de 8 à 10.
- 30 13. Produits intermédiaires granulaires d'un détergent de lavage de vaisselle à la machine contenant de 20 à 70 %
en poids de citrate trisodique dihydraté, de 20 à 60 % de carbonate acide de sodium, jusqu'à 10 % en poids de
carbonate acide de sodium ainsi que de 0 à 4 % en poids d'agents tensioactifs non ioniques en mélange intime,
produits selon les revendications 1 à 12.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55