

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 656 937 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.06.1997 Patentblatt 1997/23**

(51) Int Cl. 6: **C11D 3/22, C11D 17/06, C11D 17/00**

(21) Anmeldenummer: **93919136.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP93/02252**

(22) Anmeldetag: **21.08.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/05762 (17.03.1994 Gazette 1994/07)**

**(54) GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT AUSGEWÄHLTEM BUILDER-SYSTEM**

DISH-WASHING PRODUCTS WITH SELECTED BUILDER SYSTEM

PRODUITS A LAVER LA VAISSELLE A SYSTEME D'ADJUVANTS SELECTIONNES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT**

(30) Priorität: **29.08.1992 DE 4228786**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.06.1995 Patentblatt 1995/24**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **ENGELSKIRCHEN, Konrad**  
**D-40668 Meerbusch (DE)**

- **BUCHMEIER, Willi**  
**D-40822 Mettmann (DE)**
- **FISCHER, Herbert**  
**D-40229 Düsseldorf (DE)**
- **JESCHKE, Peter**  
**D-41468 Neuss (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 472 042**                    **EP-A- 0 511 081**  
**EP-A- 0 542 496**                    **WO-A-91/15568**  
**WO-A-92/01035**                    **WO-A-93/08251**  
**US-A- 3 629 121**

**EP 0 656 937 B1**

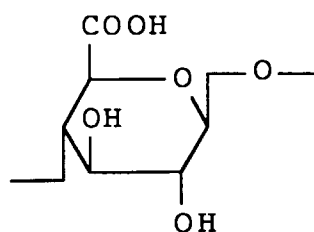
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt,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

## Beschreibung

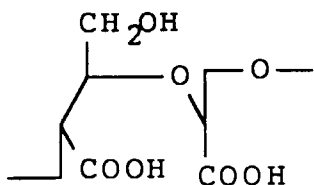
Mittel der neuesten phosphatfreien Generation für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten neben oberflächenaktiven Stoffen Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis und eine relativ komplex aufgebaute Builderkombination aus Alkalicarbonaten und organischen Komplexbildnern. Zu den bisher eingesetzten organischen Komplexbildnern gehören Organophosphonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren und insbesondere polymere Polycarbonsäuren, die oft in Abmischung mit niedermolekularen Polyhydroxypolycarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure, eingesetzt werden, beziehungsweise deren wasserlösliche Salze. Zusätzlich ist in der Regel als weitere Builderkomponente Alkalisilikat vorhanden. In der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/15568 werden so zusammengesetzte Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen in Tablettenform und ein Herstellverfahren für solche Tabletten vorgeschlagen. Das Verfahren umfaßt das separate Herstellen eines Reinigungsadditivs, enthaltend polymeres Polycarboxylat, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasser, das zusammen mit weiteren Bestandteilen, insbesondere Natriumsilikat, verpresst wird. Wie oben beschrieben zusammengesetzte Mittel weisen häufig, insbesondere bei relativ hohen Wasserhärten, den Nachteil der Ausbildung von Kalkbelägen, sowohl in der eingesetzten Geschirrspülmaschine als insbesondere auch auf dem gereinigten Spülgut, auf. Die internationale Patentanmeldung WO-A-92/01035 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mitteln mit hoher Schüttdichte für das Reinigen von Geschirr durch Agglomerieren silikatfreien Buildermaterials, zum Beispiel Phosphat, Carbonat oder Polycarboxylat, mit einem Bindemittel und Zumischen von Alkalisilikat und Bleichmittel. In der US-amerikanischen Patentschrift US-A-3 629 121 werden feste phosphat- und chlorfreie Mittel beschrieben, die nichtionisches Tensid und Oxidationsprodukte von Polysacchariden, z.B. Aldehydgruppen-aufweisende Dicarboxylstärke, enthalten. Den dort offenbarten Mitteln fehlen Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Einsatz einer Builderkombination, welche bestimmte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen enthält, eine Inhibierung der durch das Geschirrspülmittel in Verbindung mit den Härtebestandteilen des Wassers verursachten Belagsbildung erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein festes, niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend organischen wasserlöslichen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, Tensid sowie gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalicarbonat, 30Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalihydrogencarbonat und als Builderkomponente 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines Polymers aus Anhydroglucoseeinheiten enthält, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,

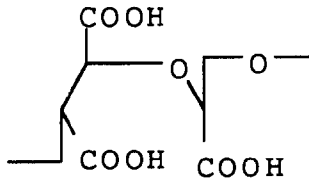


(I)



(II)

5



(III)

10 mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht.

Zur Herstellung derartiger Polysaccharid-Derivate durch oxidative Behandlung von beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. S. 2042 ff, insbesondere S. 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und S. 2166 ff (Oxidierete Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10), die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O S. 262 bis 265, sowie auf die europäischen Patentanmeldungen EP 425 369, EP 455 522 und EP 472 042.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. S. 2124. Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxygruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. S. 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheit zur Carboxygruppe bewerkstelligen. Von diesem Wissen des Standes der Technik geht die erfindungsgemäße Lehre aus.

So können beispielsweise Monocarboxylstärken mit frei wählbarem Umsatzgrad der primären Alkoholgruppen durch deren selektive Oxidation mit Stickstoffdioxid bei niedrigen Temperaturen auch ohne Hilfsmittel, zum Beispiel Lösungsmittel oder Katalysatoren, hergestellt werden. Dabei ist auch die nahezu quantitative weitgehend selektive Umsetzung der Bausteine des Stärkemoleküls möglich.

Für den erfindungsgemäßen Zweck des Einsatzes solcher Naturstoffderivate als Builder in den geschilderten Mitteln ist allerdings eine solche quantitative Umsetzung nicht erforderlich. Wesentlich ist vielmehr das Zusammenspiel der zwei folgenden Parameter: Hinreichende Umwandlung der primären Alkoholgruppierungen zu Carboxygruppen, sowie andererseits Regulierung des mittleren Molekulargewichts des natürlichen Polyglucosan-Moleküls zu hinreichend abgebauten Teilstücken. Der erste dieser beiden Parameter dürfte für die Interaktion beispielsweise mit den Härtebildnern funktionelle Bedeutung besitzen, während das hinreichend eingeschränkte mittlere Molgewicht der modifizierten Polyglucosan-Bausteine unter anderem wichtig sein kann für die hinreichende Löslichkeit des Builders unter Einsatzbedingungen.

Zu diesen beiden Parametern gilt im einzelnen das folgende:

Die bevorzugte Untergrenze für den Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I, II und/oder III in den Polyglucosanderivaten liegt bei etwa 25 Mol-%, vorzugsweise bei wenigstens etwa 35 Mol-% bis 40 Mol-%. Die nahezu quantitative Umwandlung einer, zweier oder dreier Alkoholgruppen in Carboxygruppen ist möglich, so daß sich als Obergrenze für den entsprechenden Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten 95 Mol-% bis etwa 100 Mol-% ergeben. Für den praktischen Einsatz können entsprechende Oxidationsprodukte besonders geeignet sein, die durch Gehalte im Bereich von etwa 35 Mol-% bis 80 Mol-% an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gekennzeichnet sind, wobei in einer wichtigen Ausführungsform deren Gehalt im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 60 Mol-% liegt.

Insbesondere auf dem Gebiet der Stärke-Derivatisierung im erfindungsgemäßen Sinne hat sich gezeigt, daß im Rahmen der oxidativen Behandlung der üblicherweise beschränkte Wassermengen enthaltenden Trockenstärke mit  $\text{NO}_2$  und gegebenenfalls Überführung der Oxidationsprodukte in wasserlösliche Salze neben der weitgehend selektiven Oxidation der primären Alkoholgruppen ein Abbau der Molmasse des Stärkemoleküls in solchem Ausmaß stattfindet, daß die anfallenden derivatisierten Polyglucosane als Builder besonders geeignet sind und wäßrige Lösungen mit Viskositäten im oben genannten Bereich ergeben.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäß einzusetzenden oxidierten Polyglucosane im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I und weisen mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 auf.

Die Builderkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Definition wird in den Geschirrspülmitteln vorzugsweise

in Mengen von 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Mittel, eingesetzt. Zweckmäßig können häufig Mengen im Bereich von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% sein. Dabei ist sowohl der Einsatz in Form der freien Carbonsäure als auch der neutralisierten Form, insbesondere der Alkalisalze, möglich. Bei Verwendung der freien Carbonsäure bilden sich die Alkalisalze in der Regel unter den Anwendungsbedingungen.

Die Zusammensetzung der Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel für Geschirr enthalten als Hauptbestandteile Tenside, die Builderkomponente im erfindungsgemäßen Sinne, Peroxybleichmittel und die üblichen sonstigen Geschirrspülmittelbestandteile, wie Enzyme, Farb- und Duftstoffe, Alkalisierungsmittel, wie lösliche Alkalisilikate, sowie gegebenenfalls Neutralsalze und Wasser.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ ) und das Natriumperborat-Monohydrat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2$ ) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ( $Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$ ) 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- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin. Der Gehalt der 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.

Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden liegt im allgemeinen zwischen 0,5 Gew.-% und 5 Gew.-% und kann vorzugsweise 0,8 bis 3 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 Anionentenside kommen insbesondere Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen in Betracht. Als Tenside vom Sulfonattyp werden beispielsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Ester von alpha-Sulfofettsäuren oder alpha-Sulfofettsäure-disalze eingesetzt. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d.h. aus  $C_{12-18}$ -Fettalkoholen oder aus  $C_{10-20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten Alkohole kommen in Betracht.

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 Nontensiden 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 auch 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Geschirreinigungsmitel der Erfindung nicht mehr als 10 Gew.-% wasserlösliche organische Komplexbildner bzw. Co-Builder 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 beziehungsweise Maleinsäureanhydrid gehören. Derartige Substanzen fehlen in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise ganz. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel sind weitere Komplexbildner wie Citronensäure bzw. Alkalicitrate und/oder die Salze der Nitrilotriessigsäure nicht oder höchstens in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-%, enthalten.

Zu den üblichen in festen Geschirrspülmitteln eingesetzten Alkalisierungsmitteln zählen neben den Alkalicarbonaten die Alkalisilikate. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O:SiO_2$  von 1:1,5 bis 1:2,5. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Portil® im Handel erhältlich. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalisilikaten kann bis zu 30 Gew.-% betragen, bezogen auf wasserfreie Substanz. Gehalte an amorphem Natriumsilikat im Bereich unter 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% sind bevorzugt. Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat sind vorzugsweise in Mengen von 40 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Die zuvor bereits erwähnten sonstigen Reinigungsmittel-Bestandteile, die üblicherweise jeweils nur in kleinen Mengen vorliegen, können insbesondere bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% ausmachen. Zu diesen Klein-komponenten gehören beispielsweise weitere organische Builderkomponenten, 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, z.B. solche aus Siliconen und Paraffinen oder Wachsen. Bevorzugt sind diese Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die erfindungsgemäßen festen, schüttfähigen Geschirrspülmittel liegen bevorzugt als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  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.

Die in den Rahmen der Erfindung fallende Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von bevorzugt 750 bis 1.000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Als Flüssigphase werden in der ersten Verfahrensteilstufe insbesondere die unter Normalbedingungen flüssigen Tensidverbindungen - insbesondere also die entsprechenden Niotenside - sowie gewünschtenfalls weitere Flüssiganteile der Gesamtrezeptur eingesetzt. In Betracht kommen hier die in Trägerflüssigkeiten gelösten Duftstoffe und/oder begrenzte Mengen an Wasser bzw. wäßrigen Lösungen von Mischungskomponenten des angestrebten Geschirrspülmittels.

In der ersten Teilstufe des erfindungsgemäßen Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen Niotensiden und der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichten etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

In einer anderen Ausführungsform wird auf eine stärkere Agglomerierung unter Ausbildung schwerer Agglomeratteilchen Wert gelegt. Hierbei kann der Einsatz größerer Flüssigkeitsmengen zweckmäßig bzw. notwendig sein, wobei dann bereits größere Mengen der zu vereinigenden Komponenten zusammen mit der Builderkomponente der Vormischung unterworfen werden können. Hier kann beispielsweise die Builder-Komponente mit Alkalicarbonat und wenigstens einem Anteil des feinteiligen festen Alkalisilikats vermischt und durch Zugabe von beschränkten Mengen an Wasser und/oder wäßrigen Alkalisilikatlösungen verdichtend agglomeriert werden. Wird beispielsweise in einem Lödige-Pflugscharmischer mit Messerkranz gearbeitet, so fallen in der in den nachfolgenden Beispielen im einzelnen angegebenen Arbeitsweise schwere Granulate mit Schüttgewichten im Bereich bis 950 g/l an.

Wird im Rahmen dieses Granulationsverfahrens Wasser in solchen Mengen als Hilfsflüssigkeit mitverwendet, daß eine Restfeuchte des Fertigprodukts den Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-% überschreitet, so kann es zweckmäßig sein, die gebildeten Vorgranulate einer Zwischentrocknung zu unterwerfen. Geeignet ist hierzu beispielsweise die Trocknung in der Wirbelschicht. In aller Regel reicht eine solche Trocknungsbehandlung mit Guttemperaturen im Bereich um etwa 80 °C für einen begrenzten Zeitraum - beispielsweise 10 bis 15 Minuten - um die gewünschte Restfeuchte im Produkt innerhalb des Bereichs von etwa 4 bis 7 Gew.-% einzustellen.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpudern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver beziehungsweise pulverförmigem Alkalicarbonat.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der oxidierten Polyglucosane

5 275,2 g Kartoffelstärke (1,6mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in 825 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in einen 21-Rührautoklaven überführt. Nach Evakuieren des Autoklaven und Spülen mit Stickstoff wurden 73,6 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,8 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C aufgeheizt. Der Innendruck im Autoklaven betrug 0,5 bar (eingestellt mit Stickstoff). Durch Aufdrücken von Sauerstoff wurde innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ein Innendruck von 2 bar eingehalten, der innerhalb der nächsten Stunde auf 6 bar angehoben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war kein Sauerstoffverbrauch, merklich am Druckabfall, mehr festzustellen. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur gekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch mit 1 l entmineralisiertem Wasser versetzt. Die Suspension des Oxidationsproduktes wurde über eine Glasfilternutsche filtriert. Das Produkt wurde zunächst mit Aceton, anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen, mit Aceton entwässert und getrocknet (70°C, Vakuumtrockenschrank). Man erhielt 256 g weißes, pulverförmiges Polycarboxylat **B1** mit einer Säurezahl von 324, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1 Carboxylgruppe pro Anhydroglucoseeinheit. Das Produkt wies eine reduzierte Viskosität ( $\eta_{red}$ ) von 3 ml/g gemessen an der 2 gewichtsprozentigen Lösung des Natriumsalzes in 1N wäßriger Natriumnitratlösung bei 20 °C, auf.

20 Beispiel 2

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Rohstoffe wurden in den dort aufgeführten Mengen (Gew.-%, bezogen jeweils auf fertiges Mittel) in einem Lödige-Mischer mit Messerkranz vermischt. Man erhielt die erfindungsgemäßen Mittel **M4** bis **M6** unter Einsatz des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polycarboxylats **B1** und zum Vergleich die nicht erfindungsgemäßen Mittel **M1** bis **M3** sowie **V1** und **V2**.

Tabelle 1:

Zusammensetzung der Reinigungsmittel (Gew.-%)								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	V1	V2
B1	30	30	8	10	30	30	-	-
Na-Citrat <sup>a)</sup>	-	-	30	30	-	-	30	30
Polycarboxylat <sup>b)</sup>	8	-	-	-	10	-	8	10
Na-Disilikat	20	20	20	-	-	-	20	-
Na-Carbonat	30	38	30	13	13	13	30	13
Na-Hydrogencarbonat	-	-	-	36	36	46	-	36
Na-Perborat <sup>c)</sup>	7	7	7	5	5	5	7	5
TAED	2	2	2	2	2	2	2	2
Niotensid <sup>d)</sup>	2	2	2	1	1	1	2	1
Enzym <sup>e)</sup>	1	1	1	3	3	3	1	3

a) Trinatriumcitrat Dihydrat

b) Na-Poly(acrylat/maleinat) (Sokalan® CP 5, Hersteller BASF)

c) Monohydrat

d) Plurafac® LF 403 (Hersteller BASF)

e) 1:1-Gemisch aus Protease- (BLAP® 140, Hersteller Biozym) und Amylase-Granulat (Termamyl® 60 T, Hersteller Novo)

Beispiel 3

Die Reinigungsleistung der Mittel gemäß Beispiel 2 wurde in einer Geschirrspülmaschine (Miele G531; Programm Universal 55) bei Dosierungen von jeweils 20 g in 71 Wasser mit 16 °dH im Reinigungsgang getestet (Anschmutzungen, wie bei Th. Altenschöpfer, SÖFW 98 (1972) 763-765, beschrieben, Tee, Milch, Hackfleisch, Pudding, Fettstift, Stärke, Haferflocken). Die erfindungsgemäßen Mittel **M4** bis **M6** wiesen insbesondere bei der Entfernung der Stärke- und Haferflocken-Anschmutzungen eine überlegene Reinigungsleistung auf und zeigten bei den übrigen Anschmutzungen eine den Vergleichsprodukten **V1** oder **V2** vergleichbare Reinigungsleistung.

## EP 0 656 937 B1

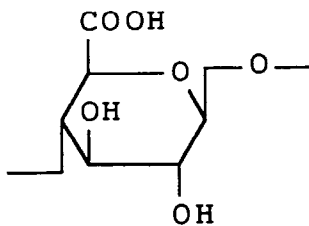
In einer Geschirrspülmaschine Bosch S 712 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel in 6,2 l Wasser mit 16°dH, Betriebstemperatur 50°C) wurde unter Zusatz von 50 g pumpbarer Anschmutzungen (Gemisch aus Ketchup, Bratensoße, Senf, Kartoffelstärke, Eigelb, Milch, Margarine) die Belagsbildung über 10 Spülgänge der Mittel gemäß Beispiel 2 getestet. Auf einer Skala von 1 (= kein Belag) bis 10 (= sehr starker Belag) erreichten die erfindungsgemäßen Mittel **M4** bis **M6** die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Werte für die Belagsbildung in der Maschine (Wert **A**) beziehungsweise die Belagsbildung auf dem Spülgut (Porzellan/Glas/Besteck; Wert **B**). Diese Werte lagen in allen Fällen besser als die der anderen Mittel, insbesondere signifikant besser als die Werte für das ähnlich aufgebaute Vergleichsprodukt **V2**.

Tabelle 2:

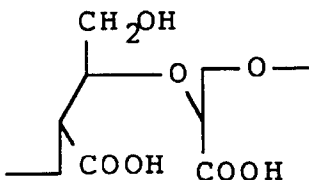
Belagsbildung unter Verwendung der Reinigungsmittel		
Mittel	Belag A	Belag B
M1	n.b.	6,5
M2	6,0	4,5
M3	5,0	3,5
M4	3,5	4,0
M5	5,5	4,5
M6	3,0	3,0
V1	6,5	7,0
V2	6,0	5,8
n.b.: nicht bestimmt		

### Patentansprüche

1. Festes, niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend organischen wasserlöslichen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoff-Basis, Tensid sowie gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalicarbonat, 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalihydrogencarbonat und als Builderkomponente 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines Polymers aus Anhydroglucoseeinheiten enthält, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,

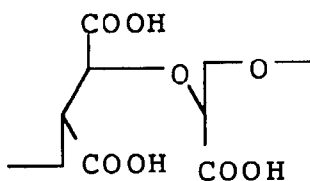


(I)



(II)

5



(III)

mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht.

10

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formeln I, II und/oder III in den Polyglucosanderivaten bei mindestens 25 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 35 Mol-% und vorzugsweise bei wenigstens 40 Mol-% liegt, wobei die Obergrenze des Gehalts bei etwa 100 Mol-%, insbesondere 95 Mol-% liegt.

15

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bestehen und mittlere Molekulargewichte unterhalb 15 000 aufweisen, und/oder deren lösliche Salze enthält.

20

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Builder auf Basis der selektiv oxidierten Polyglucosane in Mengen von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthält.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 10 Gew.-% wasserlöslicher organischer Komplexbildner aus der Gruppe der synthetischen polymeren Carboxylate enthält und vorzugsweise wenigstens weitgehend frei von diesen ist.

25

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weitere Komplexbildner wie Citronensäure beziehungsweise Alkalicarbonate und/oder die Salze der Nitritotriessigsäure nicht oder höchstens in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-%, enthält.

30

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es

15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Oxidationsprodukte von Polyglucosanen,  
 40 Gew.-% Alkalicarbonat, und Alkalihydrogencarbonat,  
 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkaliperborat und/oder -percarbonat,  
 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Bleichaktivator,  
 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-% Tensid, insbesondere nichtionisches Tensid,  
 bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalisilikat,  
 nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% Enzym,  
 nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Duftstoff enthält.

35

40

8. Pulver- oder granulatformiges Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.

45

9. Verfahren zur Herstellung eines tablettentförmigen Mittels, zusammengesetzt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man alle seine Bestandteile in einem Mischer vermischt und das Gemisch mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa verpresst.

50

10. Verfahren zur Herstellung von Mitteln nach Anspruch 8 in Pulver- und/ oder Granulatform mit Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1.000 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte vermischt, gewünschtenfalls einen Überschuß von Feuchtigkeit abtreibt und nachfolgend mit den weiteren Komponenten des Geschirrspülmittels vereinigt.

55

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigphase in der ersten Verfahrensteilstufe flüssige Tensidverbindungen, insbesondere entsprechende Niotenside, Lösungen von Duftstoffen in Trägerflüssigkeiten und/oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen von Mischungskomponenten, insbesondere wäßrige Alkalisilikatlösungen, einsetzt.



12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß im Rahmen einer Granulierung des Wirkstoffgemisches ein abschließendes Abpulvern und Verrunden des Granulats mit pulverförmigen Alkalisilikat und/oder Alkalicarbonat erfolgt.

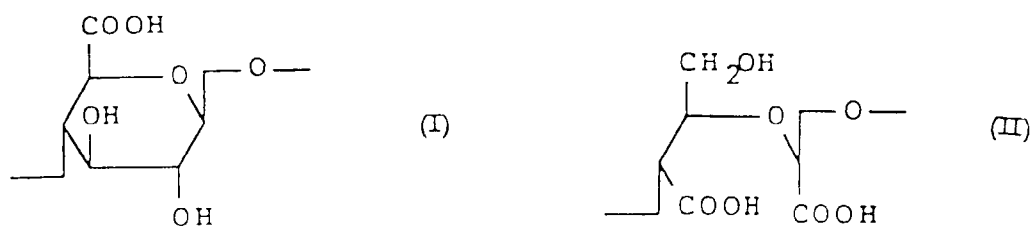
5

**Claims**

10

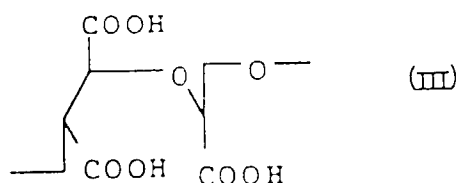
1. A solid, low-alkali, phosphate- and chlorine-free machine dishwashing detergent containing organic watersoluble builder, oxygen-based bleaching agent, surfactant and if desired other typical constituents, characterized in that it contains 10% by weight to 30% by weight of alkali metal carbonate, 30% by weight to 50% by weight of alkali metal hydrogen carbonate and, as builder component, 5% by weight to 60% by weight of a polymer of anhydroglucose units which consists at least partly of oxidized anhydroglucose units corresponding to structural formulae I, II and/or III:

15



20

25



30

containing one, two or three carboxyl groups and/or soluble salts thereof per unit.

35

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the content of oxidized anhydroglucose units corresponding to formulae I, II and/or III in the polyglucosan derivatives is at least 25 mole-%, preferably at least 35 mole-% and more preferably at least 40 mole-%, the upper limit to the content of these oxidized anhydroglucose units being at around 100 mole-% and, more particularly, 95 mole-%.

40

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains as builder oxidation products of polyglucosans of which - on a statistical average - at least 15 mole-% consist of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I and which have average molecular weights below 15,000 and/or soluble salts thereof.

45

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains builders based on the selectively oxidized polyglucosans in quantities of 10% by weight to 40% by weight, based on the total weight of the detergent.

50

5. A detergent as claimed in claim 4, characterized in that it contains no more than 10% by weight of watersoluble organic complexing agents from the group of synthetic polymeric carboxylates and, preferably, is at least substantially free therefrom.

55

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it contains other complexing agents, such as citric acid or alkali metal citrates and/or the salts of nitrilotriacetic acid, at most in quantities of not more than 30% by weight and, more particularly, not more than 10% by weight, if at all.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains

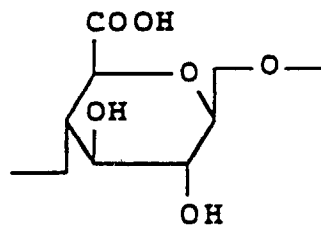
15% by weight to 30% by weight of oxidation products of polyglucosans,

40% by weight of alkali metal carbonate and alkali metal hydrogen carbonate,  
 5% by weight to 15% by weight of alkali metal perborate and/or percarbonate,  
 2% by weight to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 5% by weight of bleach activator,  
 0.5% by weight to 5% by weight and, more particularly,  
 0.8 to 3% by weight of surfactant, more particularly nonionic surfactant,  
 up to 30% by weight and, more particularly, 5% by weight to 20% by weight of alkali metal silicate,  
 not more than 5% by weight and, more particularly, 2% by weight to 4% by weight of enzyme,  
 not more than 5% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 2% by weight of fragrance.

- 5
- 10 **8.** A powder-form or granular detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it has an apparent density of 750 g/l to 1,000 g/l.
- 15 **9.** A process for the production of a tablet-form detergent having the composition claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that all its constituents are mixed in a mixer and the resulting mixture is tableted in a tablet press under pressures of  $200 \cdot 10^5$  Pa to  $1,500 \cdot 10^5$  Pa.
- 20 **10.** A process for the production of the detergents claimed in claim 8 in powder form and/or granular form with apparent densities of 750 to 1,000 g/l, characterized in that, in a first process step, the builder component is mixed with at least part of the liquid mixture components, an increase in apparent density being obtained, surplus moisture, if any, is removed and the premix is subsequently combined with the other components of the dishwashing detergent.
- 25 **11.** A process as claimed in claim 10, characterized in that liquid surfactant compounds, more particularly corresponding nonionic surfactants, solutions of fragrances in carrier liquids and/or water or aqueous solutions of mixture components, more particularly aqueous alkali metal silicate solutions, are used as the liquid phase in the first stage of the process.
- 30 **12.** A process as claimed in claim 10 or 11, characterized in that, where the mixture of active substances is granulated, the granules obtained are powdered and spheronized in a final step with powder-form alkali metal silicate and/or alkali metal carbonate.

**Revendications**

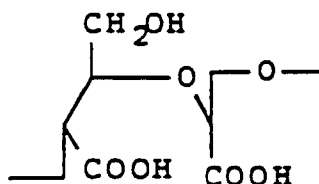
- 35 **1.** Produit solide, faiblement alcalin, exempt de phosphate et de chlore, pour le lavage mécanique de la vaisselle, contenant des adjuvants organiques hydrosolubles, des agents de blanchiment à base d'oxygène, des agents tensioactifs, ainsi que, le cas échéant, d'autres constituants habituels, caractérisé en ce qu'il contient, à concurrence de 10% en poids à 30% en poids, des carbonates alcalins; à concurrence de 30% en poids à 50% en poids, des hydrogénocarbonates alcalins et, à titre de composant d'adjuvant, à concurrence de 5% en poids à 60% en poids, un polymère comprenant des unités d'anhydroglucose, qui est constitué au moins partiellement par des unités d'anhydroglucose oxydées répondant aux formules de constitution I, II et/ou III
- 40



(I)

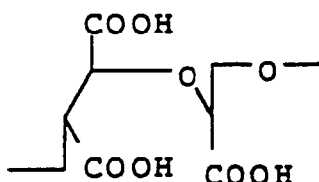
55

5



(II)

10



(III)

15

comprenant un, deux ou trois groupes carboxyle et/ou leurs sels solubles par unité.

- 20 **2.** Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en unités d'anhydroglucose oxydées répondant aux formules I, II et/ou III dans les dérivés de polyglucosanes se situe à au moins 25 moles %, en particulier à au moins 35 moles %, de préférence à au moins 40 moles %, la limite supérieure de la teneur se situant à environ 100 moles %, en particulier à 95 moles %.
- 25 **3.** Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient, à titre d'adjuvant, des produits d'oxydation de polyglucosanes qui sont constitués, dans la moyenne statistique, à concurrence d'au moins 15 moles %, par des unités d'anhydroglucose oxydées répondant à la formule I et qui présentent des poids moléculaires moyens inférieurs à 15.000, et/ou de leurs sels solubles.
- 30 **4.** Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient des adjuvants à base des polyglucosanes oxydés de manière sélective dans des quantités de 10% en poids à 40% en poids rapportés au poids total du produit.
- 35 **5.** Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il ne contient pas plus de 10% en poids de formateurs de complexes organiques hydrosolubles choisis parmi le groupe comprenant les carboxylates polymères synthétiques et est de préférence exempt de ces derniers au moins dans la plus large mesure possible.
- 40 **6.** Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il ne contient pas d'autres formateurs de complexes tels que l'acide citrique, respectivement des citrates alcalins et/ou les sels de l'acide nitrilotriacétique ou au maximum dans des quantités qui ne sont pas supérieures à 30% en poids, en particulier qui ne sont pas supérieures à 10% en poids.
- 7.** Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient,
- 45 à concurrence de 15% en poids à 30% en poids, des produits d'oxydation de polyglucosanes;  
à concurrence de 40% en poids, des carbonates alcalins et des hydrogénocarbonates alcalins;  
à concurrence de 5% en poids à 15% en poids, des perborates et/ou des percarbonates alcalins;  
à concurrence de 2% en poids à 10% en poids, en particulier de 1% en poids à 5% en poids, un activateur du blanchiment;
- 50 à concurrence de 0,5% en poids à 5% en poids, en particulier de 0,8 à 3% en poids, des agents tensioactifs, en particulier des agents tensioactifs non ioniques;  
jusqu'à concurrence de 30% en poids, en particulier de 5% en poids à 20% en poids, des silicates alcalins;  
en une quantité qui n'est pas supérieure à 5% en poids, en particulier de 2% en poids à 4% en poids, des enzymes;
- 55 en une quantité qui n'est pas supérieure à 5% en poids, en particulier de 0,5% en poids à 2% en poids, des matières odoriférantes.
- 8.** Produit pulvérulent ou granuleux selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il présente

## EP 0 656 937 B1

une masse volumique apparente de 750 g/l à 1000 g/l.

- 5
9. Procédé pour la préparation d'un produit sous forme de comprimés dont la composition correspond à celle indiquée dans les revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on mélange tous ses constituants dans un mélangeur et on traite le mélange au moyen d'une machine pour préparer des comprimés sous des pressions de compression dans le domaine de  $200 \cdot 10^5$  Pa à  $1500 \cdot 10^5$  Pa.
- 10
10. Procédé pour la préparation de produits selon la revendication 8, sous forme pulvérulente et/ou granuleuse, présentant des masses volumiques apparentes dans le domaine de 750 à 1000 g/l, caractérisé en ce que, dans une première étape opératoire partielle, on mélange le composant d'adjuvant avec au moins une fraction de composants de mélange liquides en augmentant la masse volumique apparente, le cas échéant on élimine un excès d'humidité, et on les combine ensuite avec les autres composants du détergent pour le lavage de la vaisselle.
- 15
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre, à titre de phase liquide, dans la première étape opératoire partielle, des composés tensioactifs liquides, en particulier des agents tensioactifs non ioniques correspondants, des solutions de matières odoriférantes dans des liquides de support et/ou dans de l'eau, respectivement des solutions aqueuses de composants de mélange, en particulier des solutions aqueuses de silicates alcalins.
- 20
12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que, dans le cadre d'une granulation du mélange des substances actives, dans une étape ultérieure, on procède au saupoudrage du produit de granulation et on lui donne une forme arrondie avec des silicates alcalins et/ou des carbonates alcalins pulvérulents.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55