

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84108518.6

⑸ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 3/37**

⑱ Anmeldetag: 19.07.84

⑳ Priorität: 20.07.83 DE 3326091

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.02.85 Patentblatt 85/7

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦① Anmelder: DISPO-Kommerz AG  
Sonnhaldenstrasse 15  
CH-6331 Hünenberg/Zug(CH)

⑦② Erfinder: Schiesser, Lotte, geb. Staiber  
Sonnhaldenstrasse 15  
CH-6331 Hünenberg/Zug(CH)

⑦④ Vertreter: Becker, Maria, Dipl.-Phys.  
Auf dem Haigst 29  
D-7000 Stuttgart 70(DE)

⑤④ **Wasserlösliche, pulverförmige Reinigungsmittel für harte Oberflächen.**

⑤⑦ Zur Reduzierung des Wasser- und Heizenergieverbrauchs insbesondere bei Spülmaschinen wird ein wasserlösliches, pulverförmiges Reinigungsmittel vorgeschlagen, welches auch bei erhöhtem Fließwiderstand und stärkerem Schmutzanfall eine gute Reinigungswirkung aufweist. Dieses wird durch ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere von Geschirr, Eßbestecken und anderen Küchengeräten, in automatischen Spülmaschinen, auf Basis von alkalischen Trägermaterialien, alkalibeständigen nicht-ionischen Tensiden und üblichen Zusätzen, wie Bleichmitteln (Peroxidverbindungen), Biociden, Duftstoffen, Schaumverhütungsmitteln und/oder Lösungsvermittlern erreicht, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an Polycarbonensäuren und/oder deren Salzen mit einem Molekulargewicht von 12 000 bis 40 000.

**EP 0 132 792 A1**

DISPO-Kommerz AG  
Sonnhaldenstraße 15  
CH-6331 Hünenberg/Zug

---

Wasserlösliche, pulverförmige Reinigungsmittel  
für harte Oberflächen.

---

Die Erfindung betrifft wasserlösliche, pulverförmige  
Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die insbeson-  
dere für Spülmaschinen geeignet sind.

- 5 Für wasserlösliche, pulverförmige Reinigungsmittel ist  
aus der US-PS 3 922 230 die Mitverwendung von Alkyli-  
metall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzen  
von Polyacryl- oder Polymethacrylsäuren mit einem Mole-  
kulargewicht von 500 bis 10 000, vorzugsweise von unter  
10 5000, als Gerüststoffe bzw. Waschmittelverstärker, so-  
genannte Builder, bekannt, die allein oder in Verbindung  
mit anderen Buildersubstanzen in den Reinigungsmitteln  
verwendbar sind. Von dem Einsatz höhermolekularer Poly-  
acryl- oder Polyalkylacrylsäuresalzen, wie sie beispiels-  
15 weise in der GB-PS 1 090 809 oder in der US-PS 2 327 302  
genannt sind, wird abgeraten, da derartige höhermoleku-  
lare und/oder halogensubstituierte Polymerisate biolo-  
gisch nicht abbaubar seien.

Ein weiteres Problem, das insbesondere bei den mit den bekannten Reinigungsmitteln betriebenen Spülmaschinen auftritt, ist der relativ hohe Verbrauch an Wasser und Heizenergie. Um hier Einsparungen erzielen zu können, ist es bekannt, den Kreislauf der Reinigungsmittellösung durch Verwendung von Mikrosieben zu verengen. Doch wird hierdurch der Fließwiderstand der Lösung erhöht und die Reinigungskraft der Reinigungsmittellösung verringert.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsmittel zu schaffen, das auch bei erhöhter Schmutzlast, die beispielsweise durch eine Verengung der Zufluß- und Abflußkanäle oder durch Reduzierung der Spülflotte verursacht wird, eine einwandfreie Reinigung von harten  
15 Oberflächen, insbesondere von Geschirr, Eßbestecken und anderen Küchengeräten, ermöglicht. An derartige Reinigungsmittel werden folgende Anforderungen gestellt:

- 20 a) Sie sollen im stark alkalischen Medium, d.h. bei pH-Werten von 11 bis 12, stabil sein;
- b) Sie sollen ökologisch unbedenklich und ungiftig sein;
- c) Sie sollen mit den anderen chemischen Substanzen des Reinigungsmittels verträglich sein.

25 Diese Aufgabe wird gelöst von wasserlöslichen, pulverförmigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere von Geschirr, Eßbestecken und anderen Küchengeräten, in automatischen Spülmaschinen, auf Basis von alkalischen Trägermaterialien, alkalibeständigen nicht-  
30 ionischen Tensiden und üblichen Zusätzen, wie Bleichmitteln (Peroxidverbindungen), Biociden, Duftstoffen, Schaumverhütungsmitteln und/oder Lösungsvermittlern, die

gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an Polycarbon-  
säuren und/oder deren Salzen mit einem Molekulargewicht  
von 12 000 bis 40 000, vorzugsweise von 15 000 bis  
28 000 und bevorzugt von 19 000 bis 22 000.

5

Die Polycarbonsäuren und/oder ihre Salze sind in einer  
Menge von 1 bis 8, vorzugsweise 2,5 bis 4 Gewichtspro-  
zent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmit-  
tels, vorhanden.

10

Die Polycarbonsäuren weisen zweckmäßigerweise etwa  
100 Carboxylgruppen im Molekül auf, insbesondere wenn sie  
in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Bevorzugt werden  
solche Polycarbonsäuren, bei denen zwischen zwei Carb-  
oxylgruppen 1 bis 3, vorzugsweise 2 Kohlenstoffatome  
stehen.

15

20

Als Polycarbonsäuren kommen in erster Linie Polyacryl-  
säuren, Polymethacrylsäuren und Polymerisationsprodukte  
von Maleinsäure und bzw. oder deren Anhydrid und/oder  
Fumarsäure und Äthylen und/oder Propylen in Betracht.  
Bevorzugte Salze dieser Polycarbonsäuren sind die Alkali-  
metall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze, ins-  
besondere die Natriumsalze. Als Substituenten bei den  
substituierten Ammoniumsalzen werden Alkylgruppen mit  
1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die als weiteren Substituenten  
Hydroxylgruppen aufweisen können, bevorzugt.

25

30

Die in den Reinigungsmitteln nach der Erfindung enthaltenen  
alkalischen Trägermaterialien sind als solche bekannt und  
schließen wasserlösliche Citrate, wie Trinatriumcitrat,  
und Silikate, wie Natriummetasilicate, sowie Alkalicarbo-

nate und -hydroxide ein.

Als alkalibeständige nicht-ionische Tenside haben sich als vorteilhaft Äthylen- und/oder Propylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder an Oxoalkohole mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen erwiesen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 6 bis 8 Mol Äthylenoxid und 3 bis 6 Mol Propylenoxid an Alkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen.

10

Den Reinigungsmitteln können je nach Belieben übliche Zusatzstoffe wie Bleichmittel, insbesondere Peroxidverbindungen, wie Percarbonate, Perborate oder Magnesiumperoxyphthalat, ferner Duftstoffe, übliche Biocide, Schaumverhütungsmittel, Puffersubstanzen und/oder Lösungsvermittler wie Natriumsulfat, in üblichen Mengen zugegeben werden.

15

Die Verwendung der Polycarbonsäuren und/oder deren Salze verbessert die Schmutzlösung, das Schmutzdispergiervermögen und das Fließvermögen derartig, daß unter normalen Spülflottenverhältnissen eine stark verbesserte Reinigungskraft und sogar bei einer reduzierten Spülflotte und bei einem verkleinerten Laugenkreislauf die normale Reinigungskraft erhalten oder sogar verbessert wird. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß der Zusatz einer Polycarbonsäure und/oder deren Salzen mit den genannten Molekulargewichten die Anwendung niedrigerer Spültemperaturen gestattet, als dies bisher der Fall war.

25

Die geschilderten Vorteile werden auch dann erhalten, wenn man den Reinigungsmitteln gegebenenfalls weitere Buildersubstanzen, wie die üblichen Tripolyphosphate (Pentanatrium-

30

oder Pentakalium-tripolyphosphate) oder Alkalipyrophosphate, zugibt. Wenn es die ökologischen Bedingungen gestatten, können auch chlorabspaltende Substanzen, wie das Natrium-  
5 salz der Dichlor-isocyanursäure oder 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin (das unter dem Warenzeichen "Halane" von der Firma Wyandotte Chemicals Corporation, V.St.A., vertrieben wird) in den Reinigungsmitteln der Erfindung mitverwendet werden.

10 Einen weiteren Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung der Reinigungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer Mischvorrichtung, vorzugsweise einem Pulvermischer, ein alkalibeständiges nicht-  
15 ionisches Tensid auf ein alkalisches Trägermaterial aufsprüht und unmittelbar nach dem Aufsprühen des Tensids eine Polycarbonsäure und/oder deren Salz mit einem Molekulargewicht von 12 000 bis 40 000 zugibt.

Vorzugsweise wird das Tensid in die Mischvorrichtung über  
20 eine Winkeldüse von 60° bis 140°, vorzugsweise 70° bis 95°, senkrecht zur Mischrichtung aufgesprüht.

Auf diese Weise wird die an sich stark hygroskopische Polycarbonsäure und/oder deren Salz mittels des Tensids in das  
25 Trägermaterial eingezogen und dort versiegelt, so daß man ein frei fließendes Pulver erhält, das keine Verklumpungen oder Krustenbildungen beim Abfüllen verursacht. Außerdem wird ein Entmischen beim Lagern der Reinigungsmittel vermieden.

30 Nach dem Einbringen der Polycarbonsäure und/oder deren Salz können die übrigen Substanzen der Mischvorrichtung zugeführt werden.

Weitere vorteilhafte Verfahren werden in den Beispielen 8, 9 und 10 angegeben. Nachstehend sind Grundrezepturen für die Reinigungsmittel nach der Erfindung aufgeführt:

5	1) Natrium-citrat	10 - 30 Gew.-Prozent
	Natriummetasilikat (wasserfrei und/ oder hydratwasserhaltig)	40 - 60 Gew.-Prozent
	Polycarbonsäure vom Molekular- gewicht etwa 20 000	1 - 8 Gew.-Prozent
10	Natriumpercarbonat	5 - 30 Gew.-Prozent
	Tensid	1 - 3 Gew.-Prozent

Anstelle von Natriumpercarbonat kann man auch 5 bis 25 Gewichtsprozent Natriumperborat oder 3 bis 10 Gewichtsprozent Magnesiummonoperoxyphthalat verwenden.

	2) Natriummetasilicat (wasserfrei und/ oder hydratwasserhaltig)	40 - 70 Gew.-Prozent
	Pentanatriumtripolyphosphat	15 - 25 Gew.-Prozent
20	Tensid	1 - 3 Gew.-Prozent
	Polyacrylsäure vom ungefähren Molekulargewicht 20 000	1 - 8 Gew.-Prozent

Als weitere Zusätze können 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent chlorabspaltende Substanzen und/oder 5 bis 10 Gewichtsprozent Peroxidverbindungen zugegeben werden. Das Tripolyphosphat kann bis zu 10 Gewichtsprozent durch Natriumcitrat ersetzt werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen:

5	Trinatriumcitrat	25	Gew.-Prozent
	Polyacrylsäure vom mittleren Molekulargewicht 20 000	3	Gew.-Prozent
	Natriumpercarbonat	10	Gew.-Prozent
10	Anlagerungsprodukt von 6 bis 8 Mol Äthylenoxid und 3 bis 6 Mol Propylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen	1	Gew.-Prozent
	Natriummetasilicat (wasserfrei und hydratwasserhaltig)	ad 100	Gew.-Prozent

15

Beispiel 2

Die Rezeptur des Beispiels 1 wird wiederholt, jedoch anstelle von Natriumpercarbonat werden 8 Gewichtsteile Natriumperborat eingesetzt.

20

Beispiel 3

Die Rezeptur des Beispiels 1 wird wiederholt, jedoch anstelle von Natriumpercarbonat werden 5 Gewichtsprozent Magnesiummonoperoxyphthalat eingesetzt.

25

Beispiel 4

	Pentanatriumtripolyphosphat	22,5	Gew.-Prozent
	Polyacrylsäure vom Molekulargewichtsbereich 16000-25000	3	Gew.-Prozent
30	Natriumsalz der Dichlorisocyanursäure	1	Gew.-Prozent



Anlagerungsprodukt von etwa 8 Mol  
Äthylenoxid und 5 Mol Propylenoxid  
an Oxalalkohole mit 11 bis 15 Kohlen-  
stoffatomen 1 Gew.-Prozent

5 Natriummetasilicat (wasserfrei und  
hydratwasserhaltig) ad 100 Gew.-Prozent

Beispiel 5

Das Beispiel 4 wird wiederholt, jedoch enthält die Rezeptur  
anstelle von Pentanatriumtripolyphosphat ein Gemisch aus  
10 gleichen Teilen Pentanatriumtripolyphosphat und Trinatrium-  
citrat sowie zusätzlich 6 Gewichtsprozent Natriumpercarbonat

Beispiel 6

Die Rezeptur des Beispiels 5 wird wiederholt, jedoch mit  
15 einem Gehalt von 0,5 Gewichtsprozent 1,3-Dichlor-5,5-  
dimethylhydantoin anstelle von 1 Gewichtsprozent des  
Natriumsalzes der Dichlor-isocyanursäure.

Beispiel 7

20 Ein Pulvermischer wird mit 500 Gewichtsteilen Trägermate-  
rial (Natriumcitrat und/oder Natriummetasilicate) be-  
schickt und in Rotation versetzt. Aus einer Winkeidüse,  
die unter einem Winkel von 80° senkrecht zur Mischrich-  
tung angeordnet ist, wird die erforderliche Menge Tensid  
25 auf das Trägermaterial aufgesprüht. Unmittelbar nach dem  
Aufsprühen und bevor das Tensid in das Trägermaterial  
eingedrungen ist, wird die Polycarbonsäure in der ge-  
wünschten Menge in den Pulvermischer gegeben. Nachdem die  
Polycarbonsäure mit Hilfe des Tensids in das Trägermate-  
30 rial eingezogen ist, werden die übrigen Bestandteile der  
gewünschten Rezeptur in den Pulvermischer eingebracht.

Es wird solange gemischt, bis ein homogenes Pulver entstanden ist, das dann dem Pulvermischer entnommen und abgepackt wird.

5 Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß die stark hygroskopische Polycarbonsäure in dem Trägermaterial mittels des Tensids versiegelt vorliegt und dadurch vor dem Angriff von Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

10 Beispiel 8

In einem separaten Pulvermischer werden 60 Gewichtsteile Polycarbonsäure und 20 Gewichtsteile Tensid vorgemischt, bis die Mischung eine trockene Konsistenz aufweist. Danach wird dieser Premix in den Hauptmischer zu ca. 500 Gewichtsteilen Trägermaterial (z.B. Pentanatriumtripolyphosphat, Trinatriumcitrat und/oder Natriumsilikat) gegeben.

Beispiel 9

20 In einen separaten Pulvermischer gibt man 50 Gewichtsteile Trägermaterial, 60 Gewichtsteile Polycarbonsäure und 20 Gewichtsteile Tensid und mischt diese Substanzen bis zur trockenen Konsistenz.

Dieser Premix wird in den Hauptmischer zu 450 Gewichtsteilen des alkalischen Trägermaterials (z.B. Pentanatrium-tripolyphosphat, Trinatriumcitrat und/oder Alkalisilikat) gegeben und gut eingemischt. Anschließend werden die restlichen Bestandteile zugemischt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wasserlösliche, pulverförmige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere von Geschirr, Eßbestecken und anderen Küchengeräten, in automatischen Spülmaschinen, auf Basis von alkalischen Trägermaterialien, alkalibeständigen nicht-ionischen Tensiden und üblichen Zusätzen, wie Bleichmitteln (Peroxidverbindungen), Biociden, Duftstoffen, Schaumverhütungsmitteln und/oder Lösungsvermittlern,  
5  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h  
10 einen Gehalt an Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen mit einem Molekulargewicht von 12 000 bis 40 000.
- 15 2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure und/oder deren Salze ein Molekulargewicht von 15 000 bis 28 000 aufweisen.
- 20 3. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure und/oder deren Salze ein Molekulargewicht von 19 000 bis 22 000 aufweisen.
- 25 4. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie solche Polycarbonsäuren und/oder deren Salze enthalten, bei denen zwischen zwei Carboxylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome stehen.
5. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyacrylsäuren, Poly-

methacrylsäuren und/oder Polymerisationsprodukten von Maleinsäure und/oder deren Anhydrid und/oder Fumarsäure und Äthylen und/oder Propylen als Polycarbonsäuren.

- 5 6. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäuren zumindest teilweise in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- und/oder substituierten Ammoniumsalze vorliegen.
- 10 7. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 8 Gewichtsprozent Polycarbonsäuren und bzw. oder deren Salzen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.
- 15 8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 2,5 bis 4 Gewichtsprozent Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.
- 20 9. Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an phosphathaltigen Buildersubstanzen und/oder an chlorabspaltenden Verbindungen.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Mischvorrichtung ein alkalibeständiges nicht-ionisches Tensid auf ein alkalisches Trägermaterial aufsprüht und unmittelbar nach dem Aufsprühen des Tensids eine Polycarbonsäure und/oder deren Salz mit einem Molekulargewicht von 12 000 bis 40 000 zugeibt.
- 30

11. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln nach  
den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß  
man in einer Mischvorrichtung ein alkalibeständiges  
Tensid mit einer Polycarbonsäure und/oder deren Salz  
5 mit einem Molekulargewicht von 12 000 bis 40 000  
mischt und diesen Premix in einem zweiten Mischer einem  
alkalischen Trägermaterial zugibt.
12. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln nach  
10 den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß  
man einem Premix aus einem Trägermaterial, Polycarbon-  
säure und/oder deren Salz mit einem Molekulargewicht  
von 12 000 bis 40 000 und einem alkalibeständigen Ten-  
sid herstellt und diesen Premix in dem Hauptmischer  
15 auf die Hauptmenge des alkalischen Trägermaterials  
gibt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
P, X	EP-A-0 110 588 (UNILEVER PLC) * Ansprüche 1-3 *	1	C 11 D 3/37
D, A	--- US-A-3 922 230 (V. LAMBERTI et al.) * Anspruch 1 *		
A	--- EP-A-0 063 017 (PROCTER & CAMBLE CO.) * Ansprüche 1-4 *		
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 11 D 3/00
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 11-10-1984	
		Prüfer SCHULTZE D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	