

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80104929.7

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 1/66**
C 11 D 1/12, C 11 D 1/28

(22) Anmeldetag: 20.08.80

(30) Priorität: 25.08.79 DE 2934484

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.81 Patentblatt 81/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Van Baerle & Co. KG

D-6084 Gernsheim / Rhein(DE)

(72) Erfinder: Schwiete, Rolf M., Dr.
Mainzer Strasse 35
D-6084 Gernsheim/Rhein(DE)

(72) Erfinder: Pfeiffer, Peter, Dr.
Mainzer Strasse 35
D-6084 Gernsheim/Rhein(DE)

(72) Erfinder: Ochsenschläger, Manfred
Mainzer Strasse 35
D-6084 Gernsheim/Rhein(DE)

(74) Vertreter: Ratzel, Gerhard, Dr.
Seckenheimer Strasse 36a
D-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Flüssiges, phosphatarmes und umweltfreundliches Waschmittel.

(57) Die Erfindung betrifft ein flüssiges, phosphatarmes und umweltfreundliches Waschmittel, das waschaktive Sulfonate, Salze von Fettsäuren, nicht-ionische Tenside, anorganische Silikate und Sequestriermittel enthält. Erfindungsgemäß enthält das Waschmittel 2 bis 40 Gew.-% Alkansulfonate und/oder Salze ungesättigter Fettsäuren, 5 bis 98 Gew.-% nicht-ionischer Tenside, bezogen auf die Tensidkombination, sowie phosphathaltige bzw. phosphatfreie Sequestriermittel. Als nicht-ionische Tenside können Äthoxilierungsprodukte von ein und/oder mehrwertigen Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und Carbonsäureaminden mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden. Als Sequestriermittel können höherpolymere Natriumphosphate der Formel $(\text{NaPO}_3)_n$, wobei n größer oder gleich 3 ist, eingesetzt werden.

EP 0 025 147 A1

Die Erfindung betrifft ein flüssiges, phosphatarmes und damit umweltfreundliches Waschmittel, das wasch-
aktive Sulfonate, Salze von Fettsäuren, nicht-
ionische Tenside, anorganische Silikate und
5 Sequestriermittel enthält.

Bekannt ist ein von Phosphaten und Nitrilotriessig-
säure freies Waschmittel, das waschaktive Sulfonate,
nicht-ionische Polyglykoläther, Fettsäuren und an-
organische Silikate enthält und einen Gehalt von
10 5 bis 40 % Tallölfettsäure oder einer anderen ge-
sättigten und/oder ungesättigten Fettsäure mit
mindestens 10 C-Atomen, 2 bis 40 % Alkansulfonat
und/oder Alkylarylsulfonat, 10 bis 50 % an
äthoxiliertem Fettalkohol mit 3 bis 8 Mol Äthylenoxyd
15 und/oder äthoxiliertem Akyphenol, sowie 5 bis 60 %
eines quarternisierten Fettaminpolyglykoläthers auf
der Basis höherer Fettamine, dessen Äthylenoxydgrad
etwa 10 beträgt, aufweist.

Solche Waschmittel eignen sich insbesondere zur
20 Reinigung von stark öl- und fettverschmutzten
Textilien; sie können als Hochleistungs- Waschdeter-
genz-Zubereitung bezeichnet werden.

Diese bekannten Waschmittel sind jedoch nicht dazu
bestimmt, Weiß- und Feinwäsche faserschonend und ohne

Erhöhen des Aschegehalts das fünfzigmal gewaschenen
Waschguts zu reinigen. Zur Erlangung des Güte-
zeichens für sachgemäße Wäschepflege (RAL-RAG 922)
ist es nämlich notwendig, daß das Waschgut nach
5 fünfzigmaliger Wäsche einen Schädigungsfaktor < 1 ,
einen geringeren Reißkraftverlust als 30 %, sowie
einen maximalen Aschegehalt von 1 % aufweist.

Vorliegender Erfindung liegt daher die Aufgabe zu-
grunde ein solches Waschmittel zu finden, das in
10 der Lage ist, in einer flüssigen Kombination von
Tensiden mit bestimmten Gerüstsubstanzen einen Fest-
stoffgehalt von mehr als 50 % bezogen auf das Gesamt-
waschmittel zu erreichen. Ferner soll das Wasch-
mittel ein hervorragendes Emulgiervermögen für Fette
15 und Öle besitzen, und es soll darüberhinaus für die
vollständige Reinigung von Weiß- und Buntwäsche ver-
wendet werden können, d.h. es liegt vorliegender Er-
findung die Aufgabe zugrunde, bei einem Waschmittel
der eingangs genannten Gattung zu erreichen, daß auch
20 empfindliches Waschgut nach fünfzigmaliger Wäsche
einen Schädigungsfaktor < 1 , einen geringeren Reiß-
kraftverlust als 30 % sowie einen maximalen Aschege-
halt von 1 % aufweist.

Diese Aufgabe wird bei dem Waschmittel der eingangs
25 genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst,



daß das Waschmittel durch einen Gehalt von 2 bis 40 Gew.-% Alkansulfonaten und/oder von Salzen ungesättigter Fettsäuren, sowie von 5 bis 98 Gew.-% an nicht-ionischen Tensiden, bezogen auf die Tensid-
5 kombination, sowie durch einen Gehalt an Sequestriermittel, deren Natur weiter unten noch im einzelnen beschrieben wird, gekennzeichnet ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Waschmittel dadurch gekennzeichnet,
10 daß es als nicht-ionische Tenside Äthoxilierungsprodukte von ein und/oder mehrwertigen Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und Carbonsäureamiden mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß der Äthoxilierungsgrad der nicht-
15 ionischen Tenside 2 bis 20 Mol Äthylenoxyd beträgt.

Nach einer weiteren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel dadurch gekennzeichnet, daß es als nicht-ionische Tenside Fettalkoholpolyglykoläther
20 mit 6 bis 18 C-Atomen und einem Äthoxilierungsgrad von 7 bis 10 Mol Äthylenoxyd enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Waschmittels ist schließlich dadurch

gekennzeichnet, daß es als nicht-ionische Tenside Nonylphenoläthoxylate mit einem Äthoxilierungsgrad von 2 bis 20, vorzugsweise von 7 bis 10 Mol Äthylenoxyd enthält.

- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes ist dadurch gekennzeichnet, daß das Waschmittel als Sequestriermittel höherpolymere Natriumphosphate der Formel $(\text{NaPO}_3)_n$, wobei n größer oder gleich 3 ist, enthält, und zwar vor-
- 10 zugsweise Natriumhexametaphosphate und/oder Salze von Aminocarbonsäuren und/oder Salze von Polycarbonsäuren.

- Es war nämlich bisher nicht möglich, in flüssige, silikatische Builder mit Feststoffgehalten $> 10 \%$
- 15 handelsübliche, polymere Phosphate in höherer Konzentration als Sequestriermittel einzuarbeiten. Bei den als Buildersubstanzen handelsüblichen polymeren Phosphaten handelt es sich um Natriumpyro- und Natriumtripolyphosphate. Beim Vereinigen flüssiger
- 20 silikatischer Builder mit Lösungen der handelsüblichen polymeren Phosphate treten Trübungen, Niederschläge und Kristallisationserscheinungen auf.

Es war bislang allenfalls möglich, verdünnte Kaliumphosphatlösungen mit verdünnten Kaliumsilikatlösungen

lagerstabil zu vereinigen, da es keine kristallisierenden Kaliumsilikate gibt. Auf dem Gebiet der polymeren Phosphate und Silikate sind Kalium- und Natriumsalze nicht äquivalent.

- 5 Natriumsilikate und Natriumphosphate zeichnen sich außerdem gegenüber den entsprechenden Kaliumverbindungen durch einen wesentlich geringeren Preis, d.h. durch eine höhere Wirtschaftlichkeit der ausgehend von Natriumverbindungen aufgebauten Wasch-
- 10 mittel aus.

Es liegt also vorliegender Erfindung die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß bestimmte Sequestriermittel bzw. deren Lösungen mit Natriumsilikatlösungen, welche 60 Gew.-% Feststoff, gerechnet als Gewichtsprozent Na_2O plus Gewichtsprozent SiO_2 , enthalten, lagerstabil vereinigt werden können.

15

Sequestriermittel im Sinne vorliegender Offenbarung sind höherpolymere Natriumphosphate der Formel $(\text{NaPO}_3)_n$, wobei n größer oder gleich 3 ist und wobei sowohl Ketten- als auch Ringgruppierungen vorliegen können. Der Feinbau derartiger Polymerphosphate ist bislang noch nicht restlos geklärt.

20

Insbesondere wirken als Sequestriermittel im Sinne

der Erfindung Natriumhexametaphosphate mit Kettenlängen von mehr als sechs PO_4 -Gruppen. Diese sind langkettige Hexametaphosphate mit mittleren Kettenlängen um 20. Sie wirken im erfindungsgemäßen Waschmittel bzw. bei dieser Anwendung im Waschverfahren bereits in geringer Konzentration als hervorragende Sequestriermittel und Builderkomponenten, die mit hochkonzentrierten flüssigen Waschmitteln ein äußerst wäscheschonendes Waschen von empfindlichem Waschgut ermöglichen.

Das Mischungsverhältnis von Natriumhexametaphosphat und Natriumsilikatlösungen kann in weiten Grenzen variiert werden; so sind beispielsweise Natriumsilikatlösungen mit einer Dichte von 59/60° Bé mit 60-%-iger Natriumhexametaphosphatlösung unbeschränkt mischbar.

Der Einsatz von Phosphaten in Waschmitteln wird in der Bundesrepublik Deutschland und anderen europäischen Ländern bzw. den Niederlanden vom Gesetzgeber aus ökologischen Gründen beschränkt. Mit der erfindungsgemäßen Builderkombination aus Alkalisilikat und Natriumhexametaphosphaten lassen sich jedoch die waschtechnischen Vorteile der Phosphatkomponente, wie Sequestriervermögen, Emulgiervermögen, Schutztragevermögen usw. mit so geringen

Phosphatgehalten erreichen, daß die vom Gesetzgeber vorgesehenen Maximalgehalte in Gramm Phosphor pro Liter Waschflotte ohne weiteres unterschritten werden können.

- 5 Weitere Sequestriermittel im Sinne der Erfindung sind Salze der Nitrilotriessigsäure, Salze der Äthylen-diazintetraessigsäure bzw. ähnlich aufgebaute Amin-carbonsäuren, ferner Salze von Polycarbonsäuren, wie Glukonate, Heptonate oder Citrate.
- 10 Ein Zusatz von Aminocarbonsäuren zum erfindungsge-mäßen Waschmittel wirkt außerdem als Sauerstoff-stabilisator bei Zusatz oxidativer Bleichmittel im Waschverfahren.

- Anorganische Silikate im Sinne der vorliegenden Er-
15 findung sind gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ wobei für Me Natrium, Kalium und quarternäres Amin treten kann.

- Die Werte für x und y liegen zwischen 1 und 8; das
20 Verhältnis y:x bewegt sich von 0,5 bis 8. Der Wassergehalt ist durch den Koeffizienten z gegeben. Er bewegt sich von 0 im Fall der wasserfreien Sili-kate bis etwa 20 im Falle flüssiger Wassergläser.

Insbesondere können eingesetzt werden Natriumortho-,
Sequi-, Meta-, Di- und Trisilikate in wasserfreier
oder wasserhaltiger Form, ferner Silikatlösungen, sog-
Wassergläser, von welchen besonders solche bevor-
5 zugt sind, die ein Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ von 1-2 und
ein Gehalt an $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ von mindestens 30 Gew.-%
besitzen.

Waschaktive Sulfonate im Sinne der vorliegenden Er-
findung sind Alkansulfonate mit 10 bis 15 C-Atomen
10 und einem Sulfonierungsgrad >1 ; also mit einem Anteil
an Di- bis Polysulfonaten.

Nicht-ionische Tenside im Sinne der vorliegenden Er-
findung sind Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte an ein-
und/oder mehrwertige Alkohole der aliphatischen
15 Reihe sowie an aromatisch substituierten ali-
phatische Alkohole, ferner an Amine, Carbonsäuren
und Carbonsäureamide. Das C-Gerüst der Moleküle, an
welche Äthylenoxyd angelagert wird, besteht aus 6
bis 20 C-Atomen. An ein Molekül-Substrat können 2
20 bis 20 Moleküle Äthylenoxyd, vorzugsweise 7 bis 12
Moleküle Äthylenoxyd angelagert sein. Besonders be-
vorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind
Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte synthetischer oder
aus natürlichen Fetten gewonnener Fettalkohole mit
25 6 bis 18 C-Atomen, wobei der Äthylenoxydgrad 7 bis



10 beträgt. Ferner sind als nicht-ionische Tenside
im Sinne der vorliegenden Erfindung Nonylphenol-
äthoxylate mit einem Äthoxylierungsgrad von vorzugs-
weise 7 bis 10 Mol Äthylenoxyd / Mol Nonylphenol
5 besonders bevorzugt. Anstelle von Äthylenoxid kann
auch Propylenoxid treten.

Über die genannten Inhaltsstoffe hinaus können die
erfindungsgemäßen Waschmittel ferner die in Wasch-
mitteln allgemein üblichen Zusatzstoffe - wie bei-
10 spielsweise Schmutztragemittel, Duftstoffe, Bleich-
mittel, Stabilisatoren, Desinfektionsmittel,
optische Aufheller und schaubremsende Mittel oder
andere Tenside z.B. amphotere Tenside oder Betaine
bzw. hydrotrope Mittel enthalten.

15 Das Wesen vorliegender Erfindung wird im folgenden
anhand von Ausführungsbeispielen weiterhin erläutert.

Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente.

Beispiel 1

Ein erfindungsgemäßes Waschmittel weist folgende
20 Inhaltsstoffe auf: Eine Builderkomponente bestehend
aus:

89,5 % Natronwasserglas mit einem Verhältnis

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,6:1$ und darin gelöst 5 % Natriumhexametaphosphat sowie 3 % Natriumalkansulfonat und 2 % Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure. Die Builderkomponente enthält ferner Duftstoff und
5 optische Aufheller in einer Menge von 0,5 %. Der Feststoffgehalt beträgt 55 %. Die zugehörige Tensidkomponente besteht aus 40 % äthoxiliertem Fettalkohol mit 9-11 C-Atomen und 7 Mol angelagertem Äthylenoxyd. Sie enthält ferner 40 % Nonylphenol-
10 äthoxylat mit 10 Mol angelagertem Äthylenoxid. Weiterhin enthält die Tensidkomponente 5 % Fettaminpolyglykoläther; der Rest besteht aus Wasser, optischem Aufheller und Polyacrylat als Schmutzträger. Builder- und Tensidkomponente werden im Verhältnis
15 8,5:1,5 angewandt. Die Anwendungskonzentration beträgt 3-5 pro Liter Waschflotte.

Beispiel 2

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht aus
44 % Natronwasserglas mit einem Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$
20 $= 1,8:1$,
30 % Natriumhexametaphosphatlösung 60-%ig,
3 % Ätzkali fest,
5 % eines modifizierten Äthoxylates mit dem Handelsnamen Triton DF 20,
25 10 % Natriumalkansulfonat

7 % Natriumxylolsulfonat

1 % Duftstoff und optischer Aufheller

Der Feststoffgehalt beträgt 62 %, die Anwendungskonzentration 3 bis 5 g pro Liter Waschflotte.

- 5 Die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen nach Beispiel 1 und 2 wurde gemäß den Bestimmungen zur Erlangung des Gütezeichens für sachgemäße Wäschepflege (RAL RG 992) geprüft.

- 10 Als Bleichmittel wurde dabei 30-%-iges H_2O_2 in einer Menge von 180 mg O_2 pro Liter Waschflotte verwendet.

- Nach fünfzigmaliger Wäsche wurden Probestreifen nach DIN 53 919 geprüft. Zum Vergleich wurden Produkte des Standes der Technik geprüft. Auch hier wurden nach 50 Waschgängen Probestreifen nach DIN 53 919 überprüft.
- 15 Es ergaben sich folgende Resultate:



	Erfindungsge- mäße Produkte nach Beispiel 1	Beispiel 1	Produkte des Standes der Technik
5	Reißkraftver- lust nass in %	$15 \pm 3 \%$	$29 \pm 3 \%$
10	Schädigungs- faktor	0,4	0,7
	Glühasche	0,2 %	5 %
	RE-Wert	109	91,6
	R-Wert	84,6-2,4	76,4-10,6

15 In der Waschflotte des Produkts nach Beispiel 1 der vorliegenden Beschreibung ergibt sich ein Phosphorgehalt von weniger als 0,1 g pro Liter.

In Waschflotten des erfindungsgemäßen Waschmittels nach Beispiel 2 ergibt sich ein Phosphorgehalt von 0,2 - 0,4 g pro Liter.

20 Diese Werte liegen deutlich unter den vom Gesetzgeber als zulässig vorgesehenen Maximalwerten für den Ge-

0025147

- 13 -

halt an Phosphor pro Liter Waschflotte.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Flüssiges, phosphatarmes und umweltfreundliches
Waschmittel enthaltend waschaktive Sulfonate, Salze
von Fettsäuren, nicht-ionische Tenside, anorga-
5 nische Silikate und Sequestriermittel
gekennzeichnet durch
einen Gehalt von 2 bis 40 Gew.-% Alkansulfonaten
und/oder Salzen ungesättigter Fettsäuren, an 5
bis 98 Gew.-% nicht-ionischer Tenside, bezogen
10 auf die Tensidkombination, sowie an phosphat-
haltigen bzw. phosphatfreien Sequestriermitteln.
2. Mittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als nicht-ionische Tenside Äthoxilierungs-
15 produkte von ein und/oder mehrwertigen Alkoholen,
Aminen, Carbonsäuren und Carbonsäureamiden mit
jeweils 6 bis 20 C-Atomen enthält.
3. Mittel nach Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß der Äthoxilierungsgrad der nicht-ionischen
Tenside 2 bis 20 Mol Äthylenoxid beträgt.
4. Mittel nach Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,



daß es als nicht-ionische Tenside Fettalkohol-polyglykoläther mit 6 bis 18 C-Atomen und einem Äthoxilierungsgrad von 7 bis 10 Mol Äthylenoxyd enthält.

5 5. Mittel nach Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß es als nicht-ionische Tenside Nonylphenol-äthoxylate mit einem Äthoxilierungsgrad von 2 bis 20, vorzugsweise 7 bis 10 Mol Äthylenoxyd
10 enthält.

6. Mittel nach Ansprüchen 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß es als Sequestriermittel höherpolymere Natriumphosphate der Formel $(\text{NaPO}_3)_n$, wobei n
15 größer oder gleich 3 ist, enthält und zwar vorzugsweise Natriumhexametaphosphate und/oder Salze von Aminocarbonsäuren und/oder Salze von Polycarbonsäuren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025147

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 4929.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 2 247 080 (UNILEVER N.V.) * Ansprüche 1 bis 3, 8, 9; Seite 3, Absatz 1; Seiten 6 bis 8, Beispiele 1 bis 3 * --	1-6	C 11 D 1/66 C 11 D 1/12 C 11 D 1/28
X	DE - A - 2 413 944 (UNILEVER N.V.) * Ansprüche 1, 4, 7, 8; Seite 7, Beispiel 1 * --	1-3,6	
X	DE - A1 - 2 530 727 (VAN BAERLE & CO.) * Ansprüche 1 bis 9; Seite 2, Absatz 1; Seite 3, Absatz 4; Seite 4, Absatz 2; Seite 5, Beispiel 1; Seite 6, Beispiel 3 * --	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 11 D 1/00
X	US - A - 3 915 881 (J.F. DAVIES et al.) * Ansprüche 1, 5; Spalte 1, Zeilen 46 bis 59 * --	1-3,6	
X	US - A - 4 162 994 (J. KOWALCHUK) * Ansprüche 1, 8, 18, 21 * --	1-3,6	
A	DE - A1 - 2 838 800 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * ganzes Dokument * ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 05-11-1980	Prüfer SCHULTZE