

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86730134.3

51 Int. Cl.⁴: **C 11 D 3/37**
C 11 D 3/00

22 Anmeldetag: 05.09.86

30 Priorität: 11.09.85 DE 3532586

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.87 Patentblatt 87/15

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

71 Anmelder: **almac Bioprodukte Herstellungs GmbH**
Max Eyth Strasse 7
D-7901 Illerrieden(DE)

72 Erfinder: **Herrmann, Winfried**
Neue Gasse 2
D-7900 Ulm/Söflingen(DE)

74 Vertreter: **Böning, Manfred, Dr. Ing. et al,**
Patentanwälte Dipl.-Ing. Dieter Jander Dr. Ing. Manfred
Böning Kurfürstendamm 66
D-1000 Berlin 15(DE)

54 **Phosphatfreies, sauer eingestelltes Spülmittel in Pulverform für Geschirrspülmaschinen.**

57 Bei einem pulverförmigen Spülmittel für Geschirrspülmaschinen, insbesondere Haushaltsgeschirrspülmaschinen, erfolgt eine saure Einstellung, die einen völligen Verzicht auf Phosphate ermöglicht. Als saure Komponente werden dabei 5 - 30 Gewichtsprozent mindestens einer schwach sauer reagierenden organischen Säure, insbesondere einer Lebensmittelsäure verwendet. Weitere Komponenten sind eine polymere organische Carbonsäure, ein nichtionogenes Tensid auf nativer Basis, Trägerkieselsäure und Füllstoffe.

- 1 -

Phosphatfreies, sauer eingestelltes Spülmittel in
Pulverform für Geschirrspülmaschinen

5 Geschirrspülmaschinen arbeiten heute in einem Zweibadverfahren. Dabei wird im Hauptwaschgang ein pulverförmiger Reiniger verwendet, während im nachgeschalteten Klarspülgang ein flüssiger Klarspüler eingesetzt wird.

10 Die Klarspüler bestehen in der Regel aus netzenden, schwach schäumenden nichtionogenen Tensiden, die mit einer organischen Säure leicht angesäuert sind, um eventuelle Kalkflecken auf dem Geschirr aufzulösen. Sie stellen bezüglich der Umweltverträglichkeit kein schwerwiegendes Problem dar.

15 Die pulverförmigen Hauptreiniger dagegen bestehen in erster Linie aus stark alkalischen Substanzen wie Natronlauge oder Soda, einem hohen Anteil an Phosphaten und Silikaten sowie einer Substanz, die aktives Chlor abspaltet wie z.B. Natriumdichlorcyanurat. Die Hauptaufgabe der Alkalien ist die Beseitigung wasserunlöslicher Verschmutzungen wie z.B. der Fette durch 20 Verseifung. Phosphate und Silikate dienen der Verbesserung der Waschwirkung und der Bindung von Kalk, während das Chlor eine bleichende Wirkung ausübt, durch die schwerlösliche Flecken wie z.B. eingetrocknete Kaffee- und Teereste beseitigt werden. Tenside werden häufig 25 nicht oder nur in geringer Menge eingesetzt, insbesondere weil die bisher bekannten schwachschäumenden und

- 2 -

alkalistabilen Tenside (sog. Plurionics) wegen ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit nur noch begrenzt zum Einsatz in Reinigungsmitteln zugelassen sind.

5

Die bekannten pulverförmigen Reiniger für Geschirrspülmaschinen besitzen mehrere Nachteile. Insbesondere führen ihre Komponenten zu einer Umweltbelastung oder zumindest zu einer Erschwerung der biologischen
10 Abwässerreinigung. Alkalien sind erst nach starker Verdünnung oder Neutralisation Kläranlagen zuführbar. Die Phosphate werden in Kläranlagen nicht verändert und gelangen dadurch in die Gewässer. Man ist deshalb seit vielen Jahren bemüht, den Phosphatgehalt in
15 Wasch- und Reinigungsmitteln herabzusetzen, um die durch die Phosphate mitverursachte Eutrophierung der Gewässer zu beseitigen. Natriumdichlorcyanurat ist, soweit es in das Abwasser gelangt, ein starkes Bakteriengift. Die schlechte biologische Abbaubarkeit der
20 alkalistabilen Tenside wurde oben bereits erwähnt.

25

Daneben sind mit der Handhabung stark alkalischer Substanzen im Haushalt Gefahren für den Menschen, insbesondere für Kinder, verbunden. Sie greifen die Haut
an und können in den Augen zu schweren Verätzungen
führen. Beim Verschlucken, womit bei Kindern immer zu rechnen ist, haben diese Reinigungsmittel Bauchschmerzen, Erbrechen und Durchfall zur Folge. Im Extremfall
kann es zu schwer heilenden Verätzungen der Speise-
30 röhre kommen.

- 3 -

Aber auch in ihrer eigentlichen Zweckbestimmung, der Reinigung von Geschirr, sind die herkömmlichen Maschinengeschirrspülmittel nicht unproblematisch. Die stark alkalische Flotte führt häufig zum Angriff der Glasoberfläche, was meist zur Trübung der Gläser nach mehrfacher Anwendung führt. Porzellan wird ebenso angegriffen und erscheint dann matt. Häufig wird auch das Dekor des Geschirrs beeinträchtigt, die Farben verblassen oder verschwinden ganz. Dies hat die Entwicklung sogenannten geschirrspülmaschinenfesten Geschirrs notwendig gemacht.

Der Wechsel vom stark alkalischen Hauptwaschgang zum leicht sauren Klarspülgang verstärkt noch den Angriff des Dekors und der Glasoberflächen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein pulverförmiges Spülmittel für Haushalts- und gewerbliche Spülmaschinen zu schaffen, das die genannten Nachteile nicht besitzt, als umweltfreundlich betrachtet werden darf und sich problemlos für Haushaltsmaschinen eignet, d.h. für Maschinen, die nicht einer ständigen Überprüfung bzw. Wartung unterliegen.

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß überraschenderweise durch ein Spülmittel gelöst, das gekennzeichnet ist durch 4 - 40 Gewichtsprozent einer polymeren organischen Carbonsäure, insbesondere einer Polycarbonsäure, 5 - 30 Gewichtsprozent mindestens

- 4 -

5 einer schwach sauer reagierenden organischen Säure, insbesondere einer Lebensmittelsäure, 1 - 8 Gewichtsprozent eines nichtionogenen Tensides auf nativer Basis, 0,5 - 5 Gewichtsprozent Trägerkieselsäure und Füllstoffe als jeweiligen Rest.

10 Das erfindungsgemäße Spülmittel ist sauer eingestellt und frei von Phosphaten. Praxisnahe Versuchsreihen mit handelsüblichen Geschirrspülmaschinen haben ergeben, daß in der Fachwelt bestehende Bedenken gegen ein sogenanntes "saures Spülen" in Geschirrspülmaschinen bei Verwendung von Lebensmittelsäuren, d.h. schwachen, organischen Säuren unbegründet sind.

15 Die Polycarbonsäure dient als Komplexbildner und zur Waschkraftverstärkung. Sie ersetzt somit die Phosphate.

20 Als Lebensmittelsäure kommt bevorzugt die Zitronensäure zum Einsatz. Ebenso geeignet sind Weinsäure, Apfelsäure oder Essigsäure bzw. Mischungen der genannten Säuren. Grundsätzlich kann jede schwach sauer reagierende organische Säure verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch solche Säuren, die den Stoffwechsel nicht stören und somit biologisch besonders verträglich sind.

25 Die Lebensmittelsäuren erweisen sich nicht nur als umweltfreundlicher sondern auch als äußerst wirksame Komplexbildner und führen entgegen weit verbreiteter Ansicht nicht zu Schäden, insbesondere Korrosionsschäden, an den Geschirrspülmaschinen. Dabei ist vorausgesetzt, daß diese, wie gegenwärtig üblich, aus nichtrostendem Stahl bestehen.

30

- 5 -

Als nichtionogene Tenside werden insbesondere die Ethoxylate sog. nativer Fettalkohole, die aus Fetten gewonnen sind, verwendet, bevorzugt Laurylalkoholpolyglykoläther mit 6 Molen Äthylenoxid. Einen Vorzug des erfindungsgemäßen Spülmittels bietet die Möglichkeit, auf schwachschäumende Tenside zu verzichten, da die verwendeten Säuren schaumdämpfend wirken. Dadurch wird es möglich, die besser reinigenden höheren Ethoxylate wie z.B. Talgfettalkoholpolyäthylenglykoläther mit zwischen 3 und 30 Molen Äthylenoxid zu verwenden, die in den herkömmlichen Mitteln wegen zu starker Schaumentwicklung nicht eingesetzt werden konnten.

Als nichtionogene Tenside können ferner die endständig alkylierten Fettalkoholpolyäthylenglykoläther verwendet werden, wie z.B. Laurylalkoholpolyäthylenglykolmethyläther. Alle vorgeschlagenen nichtionogenen Tenside wirken im erfindungsgemäßen Spülmittel netzend und reinigend und sind besonders leicht biologisch abbaufähig, d.h. umweltverträglich.

Die Füllstoffe dienen der leichteren Granulierfähigkeit des Pulvers und der Einstellung eines geeigneten Schüttgewichts zwecks leichter Dosierung durch die Hausfrau. Als Füllstoff wird bevorzugt Natriumsulfat verwendet.

Die Trägerkieselsäure sorgt in bekannter Weise für eine gute Rieselfähigkeit des Spülmittels, indem sie die in den Einzelkomponenten vorhandene Feuchtigkeit bindet. Sie sorgt damit gleichzeitig für eine gute Lagerfähigkeit des Spülmittelpulvers.

- 6 -

In der beschriebenen Zusammensetzung reinigt das erfindungsgemäße Spülmittel auch stark verschmutztes Geschirr einwandfrei in der Maschine, wobei alle handelsüblichen Maschinen in gleicher Weise geeignet
5 sind. Das Spülmittel ist mit Ausnahme des Füllstoffes und der Trägerkieselsäure, die sich inert verhalten, in biologischen Kläranlagen voll abbaufähig. Es führt ferner auf der menschlichen Haut und auf Schleimhäuten nicht zu Reizungen oder Schädigungen. Die be-
10 schriebenen Nachteile der bekannten Spülmittel werden somit vermieden.

Die Herstellung des Spülmittels erfolgt in der Regel durch Mischen der Einzelkomponenten in einem geeigneten Pulvermischer.
15

Bei nicht zu stark verschmutztem Geschirr kann auf die Verwendung eines Klarspülers im letzten Waschgang verzichtet werden. Dies ist ein weiterer Schritt zur
20 aus Umweltschutzgründen heute allgemein empfohlenen sparsamen Verwendung von Reinigungsmitteln.

Beispiel Nr. 1

Ein pulverförmiges Maschinengeschirrspülmittel aus
25 folgenden Komponenten:

30 Teile Polyacrylsäure, mittelviskos
28 Teile Zitronensäure
4 Teile Laurylalkoholpolyäthylenglykoläther
30 mit 6 Molen Äthylenoxid

- 7 -

- 1 Teil Trägerkieselsäure mit einer Oberfläche
von 400 m²/g
37 Teile Natriumsulfat (Leichtsulfat)

5 Beispiel Nr. 2

Ein pulverförmiges Maschinengeschirrspülmittel aus
folgenden Komponenten:

- 32 Teile Polyacrylsäure, hochviskos
10 10 Teile Zeolith A
25 Teile Weinsäure
2 Teile Talgfettalkoholpolyäthylenglykoläther
mit 25 Molen Äthylenoxid
4 Teile Laurylalkoholpolyäthylenglykoläther
15 mit 3 Molen Äthylenoxid
2 Teile Trägerkieselsäure mit 500 m²/g Ober-
fläche
25 Teile Natriumsulfat

20 Beispiel Nr. 3

Ein Maschinengeschirrspülmittel aus folgenden Kompo-
nenten:

- 25 25 Teile Polyacrylsäure, mittelviskos
5 Teile Essigsäure, konz.
18 Teile Zitronensäure
6 Teile Laurylalkoholpolyäthylenglykolmethyl-
äther mit 6 Molen Äthylenoxid
46 Teile Natriumsulfat (Schwersulfat)

Patentansprüche

1. Phosphatfreies, sauer eingestelltes Spülmittel
in Pulverform für Geschirrspülmaschinen insbe-
sondere Haushaltsgeschirrspülmaschinen, gekenn-
zeichnet durch
 - 5 a) 4 - 40 Gewichtsprozent einer polymeren organi-
schen Carbonsäure, insbesondere einer Polycar-
bonsäure
 - b) 5 - 30 Gewichtsprozent mindestens einer schwach
sauer reagierenden organischen Säure, insbeson-
10 dere einer Lebensmittelsäure
 - c) 1 - 8 Gewichtsprozent eines nichtionogenen Ten-
sides auf nativer Basis
 - d) 0,5 - 5 Gewichtsprozent Trägerkieselsäure und
 - e) Füllstoffe als jeweiligen Rest.
- 15 2. Maschinenspülmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Lebensmittelsäure Zitronen-
säure verwendet wird.
- 20 3. Maschinenspülmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß als Lebensmittelsäure Weinsäure
verwendet wird.
- 25 4. Maschinenspülmittel nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es verschiedene Lebensmittel-
säuren in Kombination enthält.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 73 0134

0217732

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 082 564 (UNILEVER NV) * Seite 2, Absatz 3, Ansprüche 1, 4 *	1,2	C 11 D 3/37 C 11 D 3/00
A	DE-A-3 139 091 (H. STETTLER et al.) * Ansprüche 1, 3 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
BERLIN Rechenort		26.11.1986 Abschlußdatum der Recherche	SCHULTZE, D. Prüfer
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O nichtschriftliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			