

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 267 371
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87110811.4

(51)

Int. Cl.4: **C11D 3/12** , C11D 3/08 ,
C11D 3/00

(22)

Anmeldetag: 25.07.87

(30)

Priorität: 16.08.86 DE 3627773

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.88 Patentblatt 88/20

(84)

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

(71)

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72)

Erfinder: **Ulrich, Hannsjörg, Dr.**
Von-Bodelschwingh-Weg 47
D-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Westermann, Lothar**
Ludwigstrasse 8
D-5000 Köln(DE)

(54)

Phosphatfreies Geschirrspülmittel.

(57)

Die Erfindung betrifft ein phosphatfreies Geschirrspülmittel, das als Builder ein kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat, der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \cdot \text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten, in Verbindung mit einem Co-Builder enthält, der eine polymere und/oder copolymere Carbonsäure oder ein Salz dieser Polymerisate ist.

EP 0 267 371 A1

Phosphatfreies Geschirrspülmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft Geschirrspülmittel, insbesondere solche für das maschinelle Spülen von Geschirr, die als Builder Natriumsilikat sowie Co-Builder und Aktivchlorträger enthalten und die frei von Phosphaten sind.

Handelsübliche Geschirrspülmittel für das maschinelle Spülen von Haushaltsgeschirr oder Geschirr und Bestecken gewerblicher Großküchen enthalten als Komponenten Builder, Alkaliträger, Aktivchlorträger, Tenside, Parfüme und gegebenenfalls Füllmittel.

Wichtig ist dabei, je nach Verwendungszweck, eine ausgewogene Mischung der einzelnen Komponenten. Als Builder werden üblicherweise Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat (NTPP), als Alkaliträger wasserlöslicher Silikate, vorzugsweise Natriummetasilikat, Ätznatron oder Natriumcarbonat, als Aktivchlorträger entweder Chlorbleichlauge oder Produkte aus der Reihe der Chlorisocyanurate und als Tenside schwach schäumende, möglichst chlorstabile Blockpolymerisate mit Ethylen- und Propylenoxidgruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykoether verwendet.

Alle genannten Produkte sind relativ leicht wasserlöslich und werden bei Temperaturen zwischen 50 und 70°C verwendet.

Im Zuge der Entlastung der Abwässer von Phosphaten wurde schon versucht, das Buildersystem in Geschirrspülmitteln durch lösliche oder unlösliche Austauschstoffe zu ersetzen. Unter den löslichen Produkten wurden z.B. Citrate oder Polycarbonsäuren, wie z.B. Polyacrylsäure, aber auch Nitrilotriessigsäure (NTE) oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTE) sowie deren Salze, oder auch verschiedene Phosphonsäuren und Phosphonate probiert. Unter den unlöslichen Austauschstoffen stehen bisher Zeolith A und Bentonite zur Diskussion.

Alle erwähnten Austauschstoffe für NTPP haben aber bisher technische Nachteile aufgezeigt, die einem Einsatz in einem handelsüblichen Geschirrspülmittel entgegenstanden. Dieses waren z.T. schlechtere Reinigungswirkung, höhere Korrosion am Spülgut oder an den Maschinen, schlechte Lagerstabilität oder andere ungünstige Eigenschaften, wie Unverträglichkeit mit Aktivchlorträgern oder Neigung zum Verklumpen.

In der DE-A1-34 13 571 sind bereits kristalline schichtförmige Natriumsilikate zur Wasserenthärtung beschrieben, welche der Zusammensetzung $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x 1,9 bis 4 und y 0 bis 20 ist.

Es wurde in diesem Zusammenhang auch schon vorgeschlagen, diese Produkte, beispielsweise zusammen mit Pentanatriumtriphosphat, Trinatriumnitrilotrisulfonat und/oder Zeolith A, oder auch mit Phosphonaten Polycarboxylaten oder anderen amorphen oder kristallinen Silikaten, als Builder in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, einzusetzen.

Dieser Vorschlag ließ sich jedoch bisher nicht realisieren, da sich gezeigt hat, daß die genannten kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate zwar gute Wasserenthärter sind, sich aber als Builder in Geschirrspülmitteln nicht ohne weiteres eignen, da sie insbesondere auf Oberflächen von Gegenständen aus Glas oder Keramik, festhaftende Ablagerungen bilden, die auch durch Behandlung mit Säuren nicht wieder aufgelöst werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man diesen Nachteil überwinden kann, wenn man in Geschirrspülmitteln ein kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, in Verbindung mit einem Co-Builder einsetzt, der eine polymere und/oder copolymere Carbonsäure oder ein Salz, insbesondere Alkalisalz, dieser Polymerisate ist.

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Geschirrspülmittel:

- 30 - 50 Gew% vorzugsweise 40 Gew%, des kristallinen Natriumschichtsilikates
- 45 0,1 - 7,5 Gew% des Co-Builders
- 0 - 45 Gew% eines Füllstoffs
- 10 - 25 Gew% eines Alkaliträgers
- 1 - 2 Gew% eines Tensides und
- 1 - 5 Gew% des Aktivchlorträgers.

Dabei werden 0,1 - 3 Gew% Co-Builder eingesetzt, wenn dieser vorzugsweise in trockener, pulverförmiger Form vorliegt und 0,3 - 7,5 Gew%, wenn dieser Co-Builder in flüssiger Form vorliegt.

Als Co-Builder sind vorzugsweise geeignet Polycarboxylate, wie Oxymethylencarboxylate oder Maleinsäureanhydridacrylsäure-copolymerisate oder Maleinsäureanhydrid-methylen-vinylether bzw. deren Natriumsalze. Die übrigen Geschirrspülmittelkomponenten, wie Füllstoffe, Alkaliträger, Tenside und Aktivchlorträger sowie gegebenenfalls Parfüme, können Stoffe sein, die für diese Zwecke bereits hinreichend

bekannt sind.

So können z.B. als Füllstoffe Natriumsulfat, vorzugsweise in wasserfreier Form, als Alkaliträger Natriumcarbonat, Ätznatron oder wasserlösliche Alkalisilikate, als Tenside chlorstabile Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykolether und als Aktivchlorträger Natriumdichlorisocyanurat oder Bleichlauge eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen, phosphatfreien Mischungen zeichnen sich durch sehr gute Reinigungswirkung, äußerst geringe Korrosion am Spülgut oder der Maschine und durch hohe Chlorstabilität aus. Die pulverförmigen Gemische sind auch nach monatelanger offener Lagerung an der Laborluft gut rieselfähig (siehe nachfolgende Tabelle 2).

Im Vergleich zu dem ebenfalls unlöslichen Phosphataustauschstoff Zeolith haben erfindungsgemäß eingesetzte Schichtsilikate die günstige Eigenschaft, nicht oder nur wenig abrasiv zu wirken, was besonders eine schonende Spülung von Gläsern ermöglicht.

Folgende Beispiele sollen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mischungen unter Beweis stellen. Als Vergleich gelten marktübliche Spülmittel auf Phosphatbasis und Versuchsmischungen mit Zeolith A oder Schichtsilikat in Abwesenheit der erfindungsgemäß eingesetzten Co-Builder. Als Tensid wurde in allen Fällen ein Blockpolymerisat linearer C₁₂-C₁₅ Alkohole mit 4 Propylenoxid- und 7 Ethylenoxidgruppen verwendet. Als Schichtsilikat diente ein Silikat, das der Zusammensetzung Na₂Si₂O₅ entsprach und sich durch die folgenden charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe auszeichnete:

	d(10 ⁻⁸ cm)	relative Intensitäten
20	4,92 (± 0,10)	schwach
	3,97 (± 0,08)	sehr stark
	3,79 (± 0,08)	mittel bis stark
	3,31 (± 0,07)	schwach
	3,02 (± 0,06)	schwach bis mittel
25	2,85 (± 0,06)	schwach
	2,65 (± 0,05)	schwach
	2,49 (± 0,05)	schwach
	2,43 (± 0,05)	mittel

30

Beispiel 1 (Reinigungswirkung)

Es wurden folgende Mischungen eingesetzt:

- | | | |
|----|-----------------|---|
| | A) 30 | Gew% granuliertes Natriumtriphosphat, teilhydratisiert |
| 35 | 57 | Gew% Natriummetasilikat wasserfrei |
| | 10 | Gew% Soda wasserfrei |
| | 2 | Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H ₂ O |
| | 1 | Gew% Tensid |
| | B) 50 | Gew% Zeolith A |
| 40 | 40 | Gew% Natriummetasilikat wasserfrei |
| | 5,75 | Gew% Natriumsulfat wasserfrei |
| | 2,25 | Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H ₂ O |
| | 2 | Gew% Tensid |
| | C) 50 | Gew% Schichtsilikat |
| 45 | 40 | Gew% Natriumsilikat wasserfrei |
| | 5,75 | Gew% Natriumsulfat wasserfrei |
| | 2,25 | Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H ₂ O |
| | 2 | Gew% Tensid |
| | erfindungsgemäß | |
| 50 | D) 40 | Gew% Schichtsilikat |
| | 10 | Gew% Soda wasserfrei |
| | 41 | Gew% Natriumsulfat wasserfrei |
| | 5 | Gew% Maleinsäureanhydrid-methylen-vinylester, flüssig (35 % Wirksubstanz) |
| | 2 | Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H ₂ O |
| 55 | 2 | Gew% Tensid |
| | E) 40 | Gew% Schichtsilikat |
| | 25 | Gew% Soda wasserfrei |
| | 28,85 | Gew% Natriumsulfat wasserfrei |

- 1,9 Gew% Maleinsäureanhydrid-methylen-vinylester, Pulver (92 % Wirksubstanz)
 2,25 Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 2 Gew% Tensid
 F) 30 Gew% Schichtsilikat
 5 20 Gew% Soda wasserfrei
 44,75 Gew% Natriumsulfat wasserfrei
 2 Gew% Maleinsäureanhydrid-acrylsäure-copolymerisat, Pulver (92 % Wirksubstanz)
 2,25 Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 2 Gew% Tenside.
 10 G) 40 Gew% Schichtsilikat
 10 Gew% Soda wasserfrei
 15 Gew% Ätznatron
 47 Gew% Natriumsulfat wasserfrei
 4 Gew% Maleinsäureanhydrid-methylen-vinylester, flüssig (35 % Wirksubstanz)
 15 2 Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 2 Gew% Tensid
 H) 40 Gew% Schichtsilikat
 10 Gew% Soda wasserfrei
 2 Gew% Oxymethylencarboxylat, Na-Salz
 20 2 Gew% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 2 Gew% Tensid
 44 Gew% Natriumsulfat wasserfrei

Die genannten Rezepturen wurden nach DIN-Norm-Entwurf 44 990 in zwei verschiedenen Maschinen bei Wasserhärten um 7° d auf ihre Reinigungswirkung geprüft. Als Maschine standen Produkte der Firma
 25 Miele und Bosch zur Verfügung. Es zeigte sich, daß maschinengebundene Einwirkungen kaum ausschlaggebend sind. In folgender Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt, wobei auch der Einfluß der pH-Werte der Spülflotte verglichen wird.

T A B E L L E 1

30

Spülmittel	A	B	C	D	E	F	G	H
35 pH (20°C)	12,2	11,9	11,2	10,5	10,9	11,0	11,9	10,5
Reinigungs- index nach DIN-Norm 40 44 990	4,2	4,0	4,4	3,9	4,2	3,9	4,4	4,4

Ein Vergleich der Reinigungsindices zeigt, daß im Durchschnitt marktübliche Reinigungserfolge erreicht werden, wobei sogar der Arbeits-pH-Wert um 0,5 bis 1 Stufe gesenkt werden kann.

45

Beispiel 2 (Chlorstabilität)

Proben der Rezepturen A, B, F und G wurden ca. 4 Monate im Labor offen an der Luft gelagert. Danach
 50 wurde der Verlust an Aktivchlor im Vergleich zum Gehalt nach Herstellung der Mischung bestimmt. Die prozentuale Abnahme ist in Tabelle 2 aufgeführt.

55

T A B E L L E 2

Spülmittel	A	B	F	G
Verlust an Aktivchlor in %	39,0	41,5	6,3	8,1

- Hier zeigt sich eine besondere Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittelmischungen, die den handelsüblichen Produkten deutlich überlegen ist.

Beispiel 3 (Korrosionsverhalten gegenüber Spülgut)

Als Spülgut wurden weiße Porzellanteller und Tassen, Edelstahlbestecke verschiedener Herstellung und Gläser verschiedener Zusammensetzung und Form geprüft. Zur Feststellung eines eventuellen Schadens dient eine in 5 Schadensstufen unterteilte Tabelle, die nach visueller Auswertung der Versuche nach 125, 250, 500 und 1 000 Spülgängen zur Urteilsfindung herangezogen wurde. Die Tabelle erlaubt die Festsetzung von Zwischenstufen in 0,5er Schritten. (0 = ungeschädigt, 4,0 = Totalschaden)

Zur Korrosionsprüfung wurden die Rezepturen A, B, C, D und E herangezogen. Die gefundenen durchschnittlichen Schadensbewertungen sind bei 500 Spülgängen in Tabelle 3 zusammengestellt. Als Maschine wurde eine automatisch arbeitende Haushaltsmaschine benutzt, die zwischen jeden Spülzyklus 1 Stunde die Maschinentür öffnet, damit das Spülgut vollständig abtrocknet. Die Wasserhärte lag zwischen 2° und 7° d, die Spültemperatur bei 62 - 66°C, die Wassermenge pro Spülzyklus beträgt in Summe 28 l, davon ca. 6 l im Reinigungsgang bei einer Dosierung von 30 g Spülmittel und 3 ml Klarspüler im Klarspülgang.

T A B E L L E 3

Spülmittel	A	B	C	D	E
Glas	0,6	1,8	2 (Belag*)	0,6	0,7
Porzellan	0,5	0,3	2 (Belag*)	0	0,1
Besteck	1,5	0,7	2 (Belag*)	0,4	0,8
Summe	2,5	2,8	6	1,0	1,6

*) Bei diesem Versuch baute sich langsam ein Belag auf, der fest haftete und schwer zu entfernen war.

Diese Belagsbildung verhindert die kommerzielle Verwertung der Rezeptur. Die Befunde der Rezepturen D + E zeigen dagegen deutlich die korrosionshemmenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kombination von Schichtsilikaten und Co-Buildern.

Ansprüche

1. Geschirrspülmittel enthaltend als Builder Natriumsilikat sowie Co-Builder und Aktivchlorträger, dadurch gekennzeichnet, daß es als phosphatfreies Geschirrspülmittel als Builder ein kristallines, -
- 5 schichtförmiges Natriumsilikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten, in Verbindung mit einem Co-Builder enthält, der eine polymere und/oder copolymere Carbonsäure oder ein Salz dieser Polymerisate ist.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, enthaltend
 - 30 - 50 Gew% des kristallinen Natriumschichtsilikates
 - 10 0,1 - 7,5 Gew% des Co-Builders
 - 0 - 45 Gew% eines Füllstoffs
 - 10 - 25 Gew% eines Alkaliträgers
 - 1 - 2 Gew% eines Tensides und
 - 1 - 5 Gew% des Aktivchlorträgers.
- 15 3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 - 3 Gew% Co-Builder enthält, wenn dieser in pulverförmiger Form vorliegt.
4. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,3 - 7,5 Gew% Co-Builder enthält, wenn dieser in flüssiger Form vorliegt.
5. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Co-
- 20 Builder Oxymethylencarboxylate, Maleinsäureanhydrid-methylenvinylether oder Maleinsäureanhydrid-acrylsäure-Copolymerisate bzw. deren Natriumsalze enthält.
6. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivchlorträger Natriumdichlorisocyanurat oder Chlorbleichlauge enthält.
7. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Füllstoff
- 25 Natriumsulfat enthält.
8. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Alkaliträger Natriumcarbonat, Ätznatron oder wasserlösliche Alkalisilikate enthält.
9. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Tenside chlorstabile Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid-und/oder Propylenoxid-
- 30 gruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykolether enthält.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0811

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-2 435 479 (HENKEL & CIE GMBH) * Seite 14, Beispiel 6, Ansprüche 1, 2 *	1,6,7	C 11 D 3/12 C 11 D 3/08 C 11 D 3/00
P,A	EP-A-0 217 732 (ALMACA BIOPRODUKTE HERSTELLUNGS GMBH) * Seite 1, Absatz 3, Seite 7, Beispiel 2, Anspruch 1 *	1,6,7	
D,A	DE-A-3 413 571 (HOECHST AG) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 16-11-1987	Prüfer SCHULTZE D
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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	