

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 337 219
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89105745.7

51

Int. Cl.4: **C11D 3/39 , C11D 3/12**

22

Anmeldetag: 01.04.89

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

30

Priorität: 15.04.88 DE 3812555

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.89 Patentblatt 89/42

84

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

71

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

72

Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**
Heddinghovener Strasse 47
D-5042 Erfstadt(DE)
Erfinder: **Gohla, Werner, Dr.**
Rathausstrasse 73
D-5216 Niederkassel(DE)
Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**
Ehrenstrasse 16
D-5042 Erfstadt(DE)
Erfinder: **Rieck, Hans Peter, Dr.**
6-14-6 Himonya
Tokyo 152(JP)
Erfinder: **Czeslik, Ingrid**
Schiefbahn 5
D-5014 Kerpen(DE)

54

Lagerstabilisiertes Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung.

57

Die Erfindung betrifft lagerstabilisierte Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung mit 2 bis 20 Gew% Detergentien und üblichen Waschlifstoffen, einschließlich Füllstoffen, wobei das Waschmittel als Builder 10 bis 50 Gew% kristallines Schichtsilicat und ein Bleichmittel enthält, wobei die Bleichmittelmenge so bemessen ist, daß 0,5 bis 4 Gew% waschaktiver Sauerstoff (AVOX) im Waschmittel vorliegt.

EP 0 337 219 A2

Lagerstabilisiertes Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein lagerstabilisiertes Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung, insbesondere ein Haushaltswaschmittel für Grob-, Weiß- und Buntwäsche, mit 2 bis 20 Gew% Detergentien und üblichen Waschhilfsstoffen, einschließlich Füllstoffen, wie es in Waschautomaten verwendet wird.

Durch die zunehmende Verbreitung von Haushaltswaschautomaten muß das Waschmittel den geänderten Waschbedingungen angepaßt werden.

Moderne Waschmittel bestehen deshalb aus einer Kombination von Detergentien als waschaktive Substanzen, Bleichmitteln und die Waschkraft verstärkenden Zusätzen, den sogenannten Buildern, die einerseits die Härte der Waschlauge beseitigen und andererseits Ablagerungen von anorganischen Salzen auf dem Waschgut verhindern und dadurch für einen "weichen Griff" des Waschgutes nach dem Waschvorgang sorgen.

Als hervorragende Builder gelten polymere Phosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat. Wegen der Eutrophierungsgefahr der Flüsse und Seen durch den Phosphatgehalt in den häuslichen Abwässern wurde als Builder die Verwendung von Zeolithen vorgeschlagen.

Es hat sich gezeigt, daß der Gebrauch von Zeolithen als Builder die Nachteile hat, daß das Waschgut im Verlaufe von mehreren Waschvorgängen den erwünschten "weichen Griff" verliert. Hinzu kommt, daß während der Lagerzeit, die zwischen der Herstellung und dem Verbrauch des Waschmittels liegt, das Waschmittel durch Zersetzung des Bleichmittels teilweise seine Waschkraft einbüßt.

In der DE-34 16 669 A1 ist deshalb vorgeschlagen worden, dem Waschmittel zusätzlich 1 bis 20 Gew% kristallines Schichtsilikat oder Alkalisilikat zuzusetzen. Hierdurch konnte ein "weicher Griff" des Waschgutes auch dann erreicht werden, wenn als Builder Zeolithe verwendet werden; die Lagerstabilität des Waschmittels wurde jedoch hierdurch nicht beeinflusst.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Waschmittel bereitzustellen, das eine verbesserte Lagerstabilität und eine verstärkte Bleichwirkung hat sowie im Waschgut den "weichen Griff" aufrechterhält.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein lagerstabilisiertes Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung erhalten wird, wenn es als Builder 10 bis 50 Gew%, insbesondere 20 bis 35 Gew%, kristallines Schichtsilikat und ein Bleichmittel enthält, wobei die Bleichmittelmenge so bemessen ist, daß 0,5 bis 4 Gew%, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew%, waschaktiver Sauerstoff (AVOX) im Waschmittel vorliegt.

Besonders bewährt hat sich ein kristallines Schichtsilikat der allgemeinen Formel



worin

M = Na oder H ist.

Ganz besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn das kristalline Schichtsilikat der δ -Modifikation des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ entspricht.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann weiterhin bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) das kristalline Schichtsilikat einen Teilchendurchmesser von 0,01 bis 1000 μm , insbesondere von 1 bis 20 μm , hat;
- b) das kristalline Schichtsilikat eine Ionenaustauschkapazität von 400 bis 1200 $\text{mmol Na}^+ / 100 \text{ g}$ wasserfreie Substanz hat;
- c) das Bleichmittel Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumperborat-Monohydrat und/oder Natriumpercarbonat ist;
- d) es anorganische und/oder organische Phosphate, Borate, Zitate, Gluconate, Nitrilotriessigsäure (NTA) und/oder Iminodiacetate als zusätzliche Builder in Mengen von bis zu 20 Gew% enthält;
- e) es aus Agglomeratteilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm besteht und durch einen Sprühnebelmischprozeß erhalten wurde;
- f) es als Detergent Alkalisalze von Alkylbenzolsulfonaten, höheren Alkylsulfonaten und/oder höheren Fettsäurepolyethoxylatsulfonaten, insbesondere mit Alkylresten mit durchschnittlich 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, enthält;
- g) es als Waschhilfsstoff Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke und/oder Methylcellulose in Mengen von bis zu 10 Gew% enthält.

Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Waschmittels eingesetzten kristallinen Schichtsilikate können gemäß der DE-34 13 571 A1 hergestellt werden. Obwohl alle in der DE-34 13 571 A1 aufgeführten kristallinen Schichtsilikate in das erfindungsgemäße Waschmittel eingesetzt werden können, hat es sich gezeigt, daß dem δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ der Vorzug dann zu geben ist, wenn es auf eine erhöhte Bleichwirkung beim

Waschvorgang ankommt.

Die Bestimmung des waschaktiven Sauerstoffs (AVOX) des Bleichmittels als auch des Waschmittels erfolgte nach der Vorschrift von Dr. E. Heinerth, Tenside 2 (1965) 180. Das untersuchte Natriumperborat-Tetrahydrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) hatte eine AVOX-Zahl von 10 Gew%; das Natriumperborat-Monohydrat
 5 ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hatte eine AVOX-Zahl von 15 Gew%; das Natriumpercarbonat ($2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$) hatte eine AVOX-Zahl von 13,5 Gew%.

Die Waschkraft (Bleichwirkung) des Waschmittels wurde als Weißgrad der Testgewebe (WFK-Polyester/Baumwolle mit Tee-Anschmutzung, Order-Code 20 G) gemäß der DIN 44983 ermittelt.

Die Waschkraft (Bleichwirkung) der Waschflotte wurde nach der Differenzmethode ermittelt, die sich
 10 aus der Gleichung I

$$\% \text{WK} = \% \text{WG}_g - \% \text{WG}_b$$

ergibt. Es bedeutet:

% WK = % Waschkraft (Bleichwirkung)

% WG_g = % Weißgrad des gewaschenen Stoffes % WG_b = % Weißgrad des ungewaschenen Stoffes.

15 Die Lagerteste wurden nach folgenden forcierten Testbedingungen gemacht:

Im Klimaschrank wurde das zu untersuchende Waschmittel bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 bei einer Temperatur von 37°C gelagert. Das Waschmittel war dabei in einem Wachs-Karton verpackt. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Verpackung betrug $0,4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$.

In der Tabelle 1 sind die getesteten Waschmittelformulierungen aufgelistet.

20 In der Tabelle 2 sind die Abbauwerte des Bleichmittels in Abhängigkeit von der Zeit nach den forcierten Lagertestbedingungen zusammengestellt. Zusätzlich wurden 2 handelsübliche Waschmittel auf Zeolith- und Natriumtripolyphosphat-Basis in die Tabelle 2 aufgenommen. Der Bleichmittelabbau, insbesondere von Natriumpercarbonat, ist in Anwesenheit von Zeolith sehr groß.

25

Waschergebnisse:

Entsprechend der DIN 44983 wurden die Waschmittelformulierungen 2 und 4 getestet und nach Gleichung I berechnet. Die Waschkraft (Bleichwirkung) des Waschmittels 2 betrug 30,0 %; die des
 30 erfindungsgemäßen Waschmittels 4 betrug 36,5 %.

Die Griffbeurteilung durch ein Gremium von Experten ergab einen deutlich "weicheren Griff" des Waschgutes, welches mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel 4 gewaschen war, gegenüber dem Waschgut, welches mit dem zeolithhaltigen Waschmittel 2 gewaschen war.

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Waschmittelformulierungen				
Inhaltsstoffe (Gew%)	Waschm. 1	Waschm. 2	Waschm. 3 ^{x)}	Waschm. 4 ^{x)}
δ -Na ₂ Si ₂ O ₅	-	-	21,5	21,5
Zeolith	21,5	21,5	-	-
Na ₂ CO ₃	7,5	7,5	-	-
Anionische Tenside	6,5	6,5	6,5	6,5
Nichtionische Tenside	4,5	4,5	4,5	4,5
Seife	5,5	5,5	5,5	5,5
Schmutzträger	1,5	1,5	1,5	1,5
Polycarboxylate	2,5	2,5	2,5	2,5
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2
optische Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2
Enzyme	0,25	0,25	0,25	0,25
NaBO ₃ · H ₂ O	-	10,0	-	10,0
2 Na ₂ CO ₃ · 3 H ₂ O ₂	18,0	-	18,0	-
Mg Silicat	2,0	2,0	2,0	2,0
Na Silicat	5,0	5,0	-	-
Na ₂ SO ₄	auf 100%			

^{x)} erfindungsgemäßes Waschmittel

Tabelle 2

AVOX-Abbau				
Waschmittel	AVOX-Abbau in %			
	1 Woche	2 Wochen	4 Wochen	
1	33	50	86	
2	18	34	35	
3 ^{x)}	0	4	8	
4 ^{x)}	0	12	13	
Handelsware Zeolith-Basis	16	22	37	
Handelsware Na ₅ P ₃ O ₁₀ -Basis	0	16	21	

^{x)} erfindungsgemäßes

Ansprüche

1. Lagerstabilisiertes Waschmittel mit verstärkter Bleichwirkung mit 2 bis 20 Gew% Detergentien und üblichen Waschlifstoffen, einschließlich Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder 10 bis 50 Gew%, insbesondere 20 bis 35 Gew%, kristallines Schichtsilikat und ein Bleichmittel enthält, wobei die Bleichmittelmenge so bemessen ist, daß 0,5 bis 4 Gew%, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew%, waschaktiver Sauerstoff -AVOX) im Waschmittel vorliegt.

2. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kristalline Schichtsilikat die allgemeine Formel

$$\text{Na M Si}_2 \text{O}_5$$
hat, worin
5 M = Na oder H ist.
3. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kristalline Schichtsilikat der δ -Modifikation des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ entspricht.
4. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristalline Schichtsilikat einen Teilchendurchmesser von 0,01 bis 1000 μm insbesondere von 1 bis 20 μm
10 hat.
5. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kristalline Schichtsilikat eine Ionenaustauschkapazität von 400 bis 1200 mmol Na /100 g wasserfreie Substanz hat.
6. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das
15 Bleichmittel Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumperborat-Monohydrat und/oder Natriumpercarbonat ist.
7. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es anorganische und/oder organische Phosphate, Borate, Zitate, Gluconate, Nitrioltriessigsäure (NTA) und/oder Iminodiacetate als zusätzliche Builder in Mengen von bis zu 20 Gew% enthält.
8. Lagerstabilisiertes Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es
20 aus Agglomeratteilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm besteht und durch einen Sprühnebelmischprozeß erhalten wurde.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

- 25 1. Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilisierten Waschmittels mit verstärkter Bleichwirkung durch Mischen von 2 bis 20 Gew% Detergentien und üblichen Waschlhilfsstoffen, einschließlich Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich als Builder 10 bis 50 Gew%, insbesondere 20 bis 35 Gew%,
30 kristallines Schichtsilikat und ein Bleichmittel eingemischt werden, wobei die Bleichmittelmenge so bemessen wird, daß 0,5 bis 4 Gew%, insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew%, waschaktiver Sauerstoff (AVOX) im Waschmittel vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kristallines Schichtsilikat der allgemeinen Formel

$$\text{Na M Si}_2 \text{O}_5,$$
35 worin,
M = Na oder H ist,
eingemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Schichtsilikat der δ -Modifikation des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ eingemischt wird.
- 40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Schichtsilikat mit Teilchendurchmessern von 0,01 bis 1000 μm , insbesondere von 1 bis 20 μm , eingemischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Schichtsilikat mit einer Ionenaustauschkapazität von 400 bis 1200 mmol Na /100 g wasserfreie Substanz
45 eingemischt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumperborat-Monohydrat und/oder Natriumpercarbonat eingemischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische und/oder organische Phosphate, Borate, Zitate, Gluconate, Nitrioltriessigsäure (NTA) und/oder Iminodiacetate als
50 zusätzliche Builder in Mengen von bis zu 20 Gew% eingemischt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschmittelformulierung in einem Sprühnebelmischprozeß unter Bildung von Agglomeratteilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm verarbeitet wird.