

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89121136.9**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/83, C11D 3/08**

22 Anmeldetag: **15.11.89**

30 Priorität: **24.11.88 DE 3839602**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: **Trabitzch, Uwe, Dr.**
Rosendalstrasse 79
D-4030 Ratingen-Homberg(DE)
Erfinder: **Amberg, Günter**
Bahnhofstrasse 38
D-4040 Neuss 22(DE)

54 **Pastöses, Phosphatfreies Waschmittel mit Verringerter Schaumneigung.**

57 Ein pastöses, phosphatfreies Waschmittel, das sich insbesondere zum Waschen stark verschmutzter Arbeitskleidung eignet und keinen störenden Schaum entwickelt, enthält im wesentlichen (A) 1 bis 3 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat mit linearen, 9 bis 13 C-Atome aufweisenden Alkylketten, (B) 14 bis 18 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 2 bis 4 Ethylenglykoethergruppen, (C) 12 bis 16 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 6 bis 8 Ethylenglykoethergruppen, (D) 50 bis 65 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 0,8$ bis $1 : 1,5$, (E) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Natriumsalz, mindestens eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der Nitrilotriessigsäure und der Polyphosphonsäuren, (F) 0,5 bis 2,5 Gew.-% wasserlösliche Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung, (G) 0 bis 5 Gew.-% an sonstigen nichttensidischen bzw. nicht gerüststoffartigen Waschmittelbestandteilen und (H) weniger als 4 Gew.-% Wasser. Die Paste kann mittels automatischer Dosiervorrichtungen in die Waschmaschine eingespeist werden.

EP 0 374 472 A1

Pastöses, phosphatfreies Waschmittel mit verringerter Schaumneigung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein pastöses, phosphatfreies Waschmittel, das sich insbesondere zum Waschen stark verunreinigter, beispielsweise mit Mineralöl verschmutzter Arbeitskleidung eignet und bei seiner Anwendung in Waschautomaten keine störenden Schaummengen entwickelt. Dabei soll das Mittel auch unter besonders kritischen Bedingungen, d. h. auch bei Verwendung von enthärtetem Wasser, wie es in gewerblichen Wäschereien üblicherweise benutzt wird, sowohl im Hauptwaschgang als auch in der Nachspülphase nur unwesentlich schäumen, so daß es in den automatischen Waschanlagen nicht zu Betriebsstörungen kommt.

Pastöse Waschmittel, insbesondere solche mit hohem Gehalt an stark alkalischen Bestandteilen, wie Natriummetasilikat bzw. Soda, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln den Vorteil, daß sie staubfrei gehandhabt und dosiert werden können. Sie eignen sich besonders für automatische Dosiervorrichtungen. Ihre Problematik besteht darin, daß sie in einem größeren Temperaturbereich hinreichend fließfähig sein müssen, was die Rezepturfreiheit erheblich einengt, insbesondere wenn hohe Anteile an festen Wirkstoffen in die Paste eingearbeitet werden sollen. Weiterhin wird verlangt, daß sich die Mittel während der Lagerung nicht entmischen. Weiterhin wird angestrebt, keine Lösungsmittel und Suspensionsstabilisatoren zu verwenden, da sie bei der Anwendung nichts zur Waschleistung beitragen.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgabe gelöst wird, ist ein pastöses, phosphatfreies Waschmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an folgenden Bestandteilen:

A) 1 bis 3 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat mit linearen, 9 bis 13 C-Atome aufweisenden Alkylketten,

B) 14 bis 18 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 2 bis 4 Ethylenglykolethergruppen,

C) 12 bis 16 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 6 bis 8 Ethylenglykolethergruppen,

D) 50 bis 65 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 0,8$ bis $1 : 1,5$

E) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Natriumsalz, mindestens eines Komplexmittels aus der Klasse der Nitrilotriessigsäure und der Polyphosphonsäuren,

F) 0,5 bis 2,5 Gew.-% wasserlösliche Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung,

G) 0 bis 5 Gew.-% an sonstigen nichttensidischen bzw. nicht gerüststoffartige Waschmittelbestandteilen,

H) weniger als 4 Gew.-% Wasser

Vorzugsweise weist das Mittel die folgende Zusammensetzung auf:

1,5 bis 2,5 % Bestandteil A

15,0 bis 17,0 % Bestandteil B

13,0 bis 15,0 % Bestandteil C

55,0 bis 63,0 % Bestandteil D

3,0 bis 6,0 % Bestandteil E

0,7 bis 2,0 % Bestandteil F

0,1 bis 2,5 % Bestandteil G

weniger als 3 % Bestandteil H

Bestandteil (A) besteht aus einem Alkylbenzolsulfonat, das 10 bis 13 C-Atome in der linearen Alkylkette aufweist und üblicherweise als Dodecylbenzolsulfonat bezeichnet wird.

Bestandteil (B) weist 12 bis 15 C-Atome im Alkoholrest auf und kann sich von nativen oder synthetischen Alkoholen (Oxoalkoholen) ableiten. Letztere bestehen üblicherweise aus einem Gemisch aus linearen und in 2-Stellung methylverzweigten Alkoholen, wobei der Anteil der linearen überwiegen soll.

Bestandteil (C) leitet sich von den gleichen Alkoholen bzw. Alkoholgemischen wie Bestandteil (B) ab. Im Interesse einer geringen Schaumbildung beträgt vorzugsweise der Anteil an C_{12} -Alkohol in den Alkoholresten der Komponenten (B) und (C) nicht mehr als 50 Gew.-% und der Gehalt der Mittel an ethoxylierten C_{15} - C_{18} -Alkoholen insgesamt nicht mehr als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%.

Die Komponente (D) besteht aus Natriumsilikat, das ein $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von $1 : 0,8$ bis $1 : 1,5$, vorzugsweise $1 : 0,9$ bis $1 : 1,1$ aufweist. Das Natriumsilikat kommt als wasserfreies Salz zum Einsatz.

Als Bestandteil (F) dienen bekannte nichtionische oder anionische Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung. Besonders geeignet sind Celluloseether, wie Na-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit anderen Celluloseethern, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Mischether, wie Methyl-hydroxyethylcellulose, Methyl-carboxymethylcellulose oder Ethyl-hydroxyethylcellulose. Weitere geeignete Polymere sind Polyacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und

Vinylethern, Copolymere aus Acrylsäure und Vinylethern, Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure (Sokalan^(R)) in Form der Natriumsalze sowie andere bekannte Copolymere der Acrylsäure mit copolymerisierbaren olefinischen Verbindungen. Celluloseether und synthetische Polymere können auch gemeinsam verwendet werden. Als besonders brauchbar haben sich Gemische der Carboxymethylcellulose mit Methylcellulose oder Methyl-hydroxyethylcellulose erwiesen.

Komponente (E) besteht aus mindestens einem Komplexmierungsmittel aus der Klasse der Nitrilotriessigsäure (NTA) und der Polyphosphonsäuren in Form der Natrium Salz, wie Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP), Aminotrimethylenphosphonsäure (ADTMP) und insbesondere der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP). Vorzugsweise enthält das Mittel 3 bis 6 NTA (Na-Salz) und 0,5 bis 2 Gew.-% HEDP (Na-Salz).

Als weitere nichttensidische bzw. nicht als Gerüststoff wirkende Bestandteile (G) kommen Enzyme, Duftstoffe und übliche optische Aufheller in Frage, insbesondere optische Aufheller mit Substantivität für Cellulosefasern (Baumwolle) in Anteilen von 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Der Wassergehalt der Mittel soll möglichst gering sein, da freies Wasser die Viskosität der Mittel erhöht und somit die Verarbeitung und die Dosierung der Mittel erschwert. Wassergehalte von 2 Gew.-% oder weniger sind daher besonders bevorzugt.

Die Herstellung der Mittel erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der festen, feinteiligen Bestandteile mit den flüssigen nichtionischen Tensiden (Komponenten B und C). Überraschenderweise wurde festgestellt, daß auch die festen Alkylbenzolsulfonate etwa zur Hälfte ihres Anteils sich wie flüssige Bestandteile verhalten und somit das Einarbeiten hoher Feststoffanteile begünstigen. Zweckmäßigerweise wird das Gemisch anschließend vermahlen, beispielsweise in einer Kolloidmühle bzw. auf einem Walzenstuhl, so daß die Korngröße der suspendierten Feststoffe zwischen 5 und 80 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm liegt. Der Anteil grober Teilchen (über 80 µm) soll bevorzugt unter 10 Gew.-% liegen.

Die Mittel werden im allgemeinen in einer Konzentration von 5 bis 12 g/l, vorzugsweise 8 bis 10 g/l eingesetzt, wobei zweckmäßigerweise enthärtetes, d. h. auf einen Härtegrad von weniger als 2 °dH, insbesondere weniger als 1 °dH enthärtetes Wasser, zum Ansetzen der Waschlauge verwendet wird.

Beispiele

Es wurde ein Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung geprüft. Die nichtionischen Tenside B und C leiteten sich von Oxoalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₅ ab. EO bedeutet angelagertes Ethylenoxid. Die Komponente (F) bestand aus einem 2 : 1-Gemisch aus Na-carboxymethylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose (Hydroxyethyl-Gehalt 0,8 Gew.-%). Als optische Aufheller kam das Na-Salz der 4,4-Bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure zum Einsatz. Das Wasser entstammt dem Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Rohstoffe.

Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf Gew.-% an wasserfreier Substanz.

	Bestandteil	Gew.-%
A	Na-Dodecylbenzolsulfonat	2,3
B	C ₁₂ -C ₁₅ -Alkohol + 3 EO	16,0
C	C ₁₂ -C ₁₅ -Alkohol + 7 EO	14,0
D	Na ₂ O : SiO ₂ = 1 : 1	59,2
E ₁	NTA (Trinatrium Salz)	4,4
E ₁	HEDP (Tetranatrium Salz)	1,2
F	Celluloseether	1,0
G	opt. Aufheller	0,1
H	Wasser	1,8

Das Gemisch in einer Mahlvorrichtung (Kolloidmühle) während 30 Minuten gemahlen. Das Mahlprodukt wies anschließend eine Temperatur von ca. 45 ° und eine mittlere Korngröße der Feststoffe von 30 µm auf. Die Viskosität (nach Brookfield) betrug 15 Pa·s bei 20 °C.

Zum Vergleich wurde ein pulverförmiges Waschmittel gemäß DE 36 44 808 A1 (Beispiel 1) herangezogen.

Waschbedingungen

Waschautomat mit Frontbeladung (Modell FRISTA^(R)); Waschmittelkonzentration 10 g/l; Beladungsverhältnis 1 : 14,5; Verhältnis von kg Textilgut zu Liter Waschlauge 1 : 5; Wasserhärte 1 °dH; Vorwäsche 20 Minuten bei 70 °C; Klarwäsche 10 Minuten bei 50 bis 60 °C; 3maliges Nachspülen; 2 mal mit enthärtetem Wasser, abschließend mit Leitungswasser. Als Textilgewebe wurde veredelte Baumwolle (Bv) verwendet, die mit gebrauchtem Motorenöl (Mineralöl) angeschmutzt worden war.

Die Ergebnisse der Waschversuche und Schaummessungen (Schaumhöhe in cm Schaumsäule über dem Flüssigkeitsniveau während des 1. und 2. Waschganges sowie die im 3. Nachspülgang) sind Tabelle I zu entnehmen. Das Vergleichsprodukt zeigt zwar ein etwas günstigeres Schaumverhalten, wird jedoch hinsichtlich seiner Waschleistung von dem erfindungsgemäßen Mittel übertroffen. Grundsätzlich stört die geringe Schaumentwicklung auch bei dem erfindungsgemäßen Mittel nicht. Von Vorteil ist auch die automatische Dosierbarkeit aus einem Pasten-Vorratsbehälter.

Tabelle I

	% Remission	Schaumhöhe		
		1.	2.	3.
Beispiel	78,5	25	50	10
Vergleich	76,7	20	40	0 - 10

Ansprüche

1. Pastöses, phosphatfreies Waschmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an folgenden Bestandteilen:

A) 1 bis 3 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat mit linearen, 9 bis 13 C-Atome aufweisenden Alkylketten,

B) 14 bis 18 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 2 bis 4 Ethylenglykolethergruppen,

C) 12 bis 16 Gew.-% eines linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten, primären Alkohols mit 12 bis 15 C-Atomen, enthaltend 6 bis 8 Ethylenglykolethergruppen,

D) 50 bis 65 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 0,8$ bis $1 : 1,5$,

E) 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Natriumsalz, mindestens eines Komplexbildungsmittels aus der Klasse der Nitrilotriessigsäure und der Polyphosphonsäuren,

F) 0,5 bis 2,5 Gew.-% wasserlösliche Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung,

G) 0 bis 5 Gew.-% an sonstigen nichttensidischen bzw. nicht gerüststoffartigen Waschmittelbestandteilen,

H) weniger als 4 Gew.-% Wasser.

2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

1,5 bis 2,5 % Bestandteil A

15,0 bis 17,0 % Bestandteil B

13,0 bis 15,0 % Bestandteil C

55,0 bis 63,0 % Bestandteil D

3,0 bis 6,0 % Bestandteil E

0,7 bis 2,0 % Bestandteil F

0,1 bis 2,5 % Bestandteil G

weniger als 3 % Bestandteil H.

3. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 3 bis 6 Gew.-% an Nitrilotriessigsäure, gerechnet als Natriumsalz.

4. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 2 Gew.-% an 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, gerechnet als Natriumsalz.

5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,05 bis 0,5 % an optischen Aufhellern.

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von organischen Lösungsmitteln und Dispersionsstabilisatoren ist.

7. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch der Bestandteile auf eine Korngröße der Feststoffe von 5 bis 50 μm zerkleinert, wobei der Anteil von Teilchen über 80 μm unter 10 Gew.-% liegt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 273 377 (HENKEL) * Ansprüche 1-6 * ---	1	C 11 D 1/83 C 11 D 3/08
A	FR-A-2 337 200 (PROCTER & GAMBLE) * Beispiele und Ansprüche 1-26 * ---	1	
A	FR-A-2 189 505 (COLGATE-PALMOLIVE) * Seite 14, Absatz 3; Ansprüche 1-10 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1990	Prüfer GOLLER P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			