

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 416 366 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90115975.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 3/12, C11D 3/20,
C11D 3/36**

(22) Anmeldetag: **21.08.90**

(30) Priorität: **08.09.89 DE 3929896**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR LI NL SE

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

(72) Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**
Heddinghovener Strasse 47
W-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Ulrich, Hannsjörg, Dr.**
Von-Bodelschwingh-Weg 47
W-5042 Erftstadt(DE)
Erfinder: **Westermann, Lothar**
Ludwigstrasse 8
W-5000 Köln(DE)

(54) **Geschirrspülmittel.**

(57) Ein Geschirrspülmittel besteht aus einem kristallinen, weitgehend wasserunlöslichen Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 in Kombination mit einem Protonendonator, wobei eine 0,5 gewichtsprozentige wäßrige Lösung des Geschirrspülmittels einen pH-Wert von weniger als 10 aufweist. Das Geschirrspülmittel kann weiterhin ein Tensid, einen Aktivchlor-oder Aktivsauerstoffträger, ein Dispergiermittel, ein Alkaliphosphat oder ein Alkalipolyphosphat und einen Füllstoff enthalten.

EP 0 416 366 A2

GESCHIRRSPÜLMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Geschirrspülmittel auf der Basis eines kristallinen Alkalisichschsilikates.

Als Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr sind Reinigungsmittelgemische bekannt, welche als Builder Natriumtripolyphosphat, als Alkaliträger Natriummetasilikat, als Aktivchlorträger Chlorisocyanurate oder als Aktivsauerstoffträger Alkaliperborate, -persulfate und -percarbonate sowie als Tenside schwachschäumende Blockpolymerisate mit Ethylen- und Propylenoxidgruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Weiterhin können die Reinigungsmittelgemische Alkalicitrate oder Aminopolycarbonsäuren aufweisen. Der pH-Wert der Reinigungsmittelgemische in einer Konzentration von 1 Gewichtsprozent beträgt mindestens 10 und gelegentlich bis 12 (vergl. DE-OS 21 42 055, DE-AS 20 62 465).

Das phosphatfreie Geschirrspülmittel nach der DE-OS 36 27 773 enthält ein kristallines Alkalisichschsilikat in Verbindung mit einem Co-Builder, beispielsweise Acrylsäurepolymerisate, Polycarboxylate, Maleinsäurecopolymerisate oder Vinylethercarboxylate, neben einem Alkaliträger, einem Tensid und einem Aktivchlorträger, wobei als Alkaliträger Natriummetasilikat, Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid verwendet ist.

Nachteilig ist bei den bekannten Mitteln, daß sie ihre volle Reinigungswirkung nur dann entfalten, wenn ihr Gehalt an Alkaliträger so groß ist, daß der pH-Wert in der Reinigungsflotte wenigstens 11 beträgt, was im Hinblick auf die ätzende Wirkung auf Haut und Augen gefährlich ist.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Geschirrspülmittel anzugeben, welches bei guter Reinigungskraft einen möglichst niedrigeren pH-Wert in seiner Reinigungsflotte aufweist. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß das Geschirrspülmittel ein kristallines, weitgehend wasserunlösliches Natriumschichsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 in Kombination mit einem Protonendonator enthält, dessen 0,5 gewichtsprozentige wäßrige Lösung einen pH-Wert von weniger als 10 aufweist.

Das Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung kann

- 20 bis 60 Gewichts% des kristallinen Schichsilikates
- 10 bis 40 Gewichts% des Protonendonators
- 1 bis 2 Gewichts% eines Tensids
- 1 bis 30 Gewichts% eines Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffträgers
- 0 bis 7 Gewichts% eines Dispergiermittels
- 0 bis 50 Gewichts% eines Alkaliphosphates und/oder eines Alkalipolyphosphates und
- 0 bis 40 Gewichts% eines Füllstoffes enthalten.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch ausgestaltet sein, daß

- a) als Protonendonator Mineralsäuren und/oder Polycarbonsäuren und/oder Hydroxypolycarbonsäuren und/oder Phosphonsäuren und/oder deren saure Salze bzw. Ester enthalten sind;
- b) es 25 bis 35 Gewichts% kristallines Alkalisichschsilikat enthält;
- c) es 10 bis 30 Gewichts% Alkaliphosphat und/oder Alkalipolyphosphat enthält.

Beim Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung sind als Protonendonatoren Polycarbonsäuren wie Fumar-, Adipin- und Glutarsäure, Hydroxypolycarbonsäuren wie Citronensäure und Weinsäure und Phosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure, Amino-tri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), 3-tert. Alkyl-3-oxo-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure, 3-tert. Alkyl-3-oxo-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure und ω -Dimethyl-aminoalkan-1-hydroxi-1,1-diphosphonsäuren geeignet. Anstelle der Säuren können auch deren wasserlösliche saure Salze eingesetzt werden. Weiterhin können als Protonendonatoren Mineralsäuren, deren saure Salze und Ester wie Mononatrium-dihydrogen-monophosphat, Monokalium-dihydrogenmonophosphat, Dinatrium-dihydrogen-diphosphat, saure Ester der Phosphorsäure, Natriumhydrogensulfat und Natriumhydrogencarbonat zur Anwendung gelangen.

Im erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können als Füllstoff Natriumsulfat, als Builder Natriumtripolyphosphat, als Dispergiermittel polymere oder copolymere Polycarbonsäuren oder deren wasserlösliche Salze, als Tenside Blockpolymerisate langkettiger aliphatischer Alkohole mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidgruppen oder modifizierte Fettalkoholpolyglykolether und als Aktivchlorträger Natriumdichlorisocyanurat oder als Aktivsauerstoffträger Alkaliperborat, -persulfat, -percarbonat sowie Peroxycarbonsäuren und deren Salze wie Dodecanperoxidcarbonsäure oder Magnesiumperoxiphtalat enthalten sein.

Das Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung zeichnet sich durch ein gutes Reinigungsvermögen auch bei kritischen Anschmutzungen wie angebrannten eiweißhaltigen Speiserückständen aus. Des Weiteren

zeigt es eine hohe Chlor- oder Aktivsauerstoffstabilität und verursacht eine verhältnismäßig geringe Korrosion an empfindlichem Spülgut.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel wird vorzugsweise in Haushaltsgeschirrspülmaschinen eingesetzt, kann aber auch in gewerblichen Spülmaschinen verwendet werden.

5 Die Konzentration des pulverförmigen Geschirrspülmittels gemäß der Erfindung in der Reinigungsflotte beträgt 3 bis 10 g/l, vorzugsweise 4 bis 5 g/l.

Der mit dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel in seiner Reinigungsflotte erzielbare pH-Wert ist in erster Linie vom Konzentrationsverhältnis von Natriumschichtsilikat zu Protonendonator abhängig. Es wäre nun naheliegend, freie Schichtkieselsäure mit Alkalien zu kombinieren, um den gleichen pH-Wert in der
10 Reinigungsflotte zu erhalten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß trotz gleichen pH-Wertes in der Reinigungsflotte bei der Kombination Schichtkieselsäure/Alkalien nicht der Reinigungserfolg wie mit dem erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel erreicht werden kann.

Der pH-Wert von wäßrigen Lösungen der Geschirrspülmittel wurde wie folgt ermittelt:

10 g des Geschirrspülmittels wurden in einen 100 ml Meßkolben eingewogen, 80 ml entmineralisiertes
15 Wasser zugesetzt und während 1 Stunde mit einem Magnetprüher bei Raumtemperatur kräftig, aber unter Vermeidung von Schaumbildung gerührt. Nach Entfernen des Magnetprühers wurde der Meßkolben bis zur Marke mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt, die Lösung durchmischt und sofort zentrifugiert. Die pH-Wert-Messungen wurden unmittelbar danach mit einer Glaselektrode vorgenommen.

Der pH-Wert der Reinigungsflotten wurde nach Abzentrifugieren des Feststoffes auch unmittelbar
20 danach mit Hilfe einer Glaselektrode ermittelt.

Um die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel unter Beweis zu stellen, wurden die folgenden Mischungen A bis M hergestellt und geprüft, wobei die Mischungen A bis D Geschirrspülmittel gemäß dem Stand der Technik entsprechen, während die Mischungen E bis M Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung sind:

- 25 A 30 Gewichts% Natriumtriphosphat, teilhydratisiert
- 57 Gewichts% Natriummetasilikat, wasserfrei
- 10 Gewichts% Soda, wasserfrei
- 2 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
- 1 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglykolether
- 30 B 50 Gewichts% Zeolith A
- 40 Gewichts% Natriummetasilikat, wasserfrei
- 6 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
- 2 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
- C 50 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
- 35 40 Gewichts% Natriummetasilikat, wasserfrei
- 6 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
- 2 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
- 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglykolether
- D 40 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
- 40 28 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
- 10 Gewichts% Soda, wasserfrei
- 15 Gewichts% Natriumhydroxid
- 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglykolether
- 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
- 45 4 Gewichts% Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymerisat, Natriumsalz (z.B. ® Sokalan CP 2 der Fa. BASF AG)
- E 30 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
- 33 Gewichts% Natriumhydrogencarbonat
- 30 Gewichts% Natriumtriphosphat
- 50 4 Gewichts% Copolymer auf Basis Maleinsäureanhydrid, Natriumsalz (ca. 55 % Wirksubstanz; z.B. ® Sokalan PM 10 der Fa. BASF AG)
- 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglykolether
- 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
- F 30 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
- 55 20 Gewichts% Dinatrium-dihydrogen-diphosphat
- 10 Gewichts% Natriumtriphosphat
- 4 Gewichts% modifizierte Polyacrylsäure (Molgewicht = 20 000, 35 % Wirksubstanz; z.B. ® Sokalan CP 13 S der Fa. BASF AG)

- 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 33 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
 G 30 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 5 16 Gewichts% Butyl/Ethylenglykol-Phosphorsäureester (z.B. Knapsack-Reinigerkomponente GB der Fa. Hoechst AG)
 15 Gewichts% Natriumtriphosphat
 4 Gewichts% modifizierte Polyacrylsäure, Natriumsalz (Molgewicht = 70 000, 40 % Wirksubstanz; z.B. ® Sokalan CP 5 der Fa. BASF AG)
 10 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 32 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
 H 60 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 35 Gewichts% Natriumhydrogencarbonat
 15 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 3 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 I 40 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 27 Gewichts% Natriumhydrogensulfat
 20 Gewichts% Natriumtriphosphat
 20 1 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 12 Gewichts% Natriumpercarbonat
 J 40 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 26 Gewichts% 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure (50 % Wirksubstanz ; z.B. ® Bayhibit-AM der Fa. Bayer AG)
 25 31 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 K 30 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 30 Gewichts% Natriumtriphosphat
 30 14 Gewichts% Citronensäure-monohydrat
 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 1 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 23 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
 L 40 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 35 14 Gewichts% Phosphorsäure 85 %ig
 40 Gewichts% Natriumsulfat, wasserfrei
 2 Gewichts% modifizierte Polyacrylsäure (Natriumsalz; z.B. ® Sokalan CP 10 der Fa. BASF AG)
 2 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 40 M 30 Gewichts% kristallines Natriumschichtsilikat
 30 Gewichts% Natriumtriphosphat
 14 Gewichts% eines Gemisches aus max. 33 % Adipin-, max. 50 % Glutar- und max. 31 % Bernsteinsäure (® Sokalan DCS der Fa. BASF AG)
 2 Gewichts% modifizierter Fettalkoholpolyglycolether
 45 2 Gewichts% Natriumdichlorisocyanurat • 2 H₂O
 22 Gewichts% Natriumsulfat

Beispiel 1

50

Die Mischungen A bis M wurden in Haushaltsgeschirrspülmaschinen der Fa. MIELE auf ihre Reinigungswirkung unter Mitverwendung eines Klarspülers geprüft. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Prüfung angegeben, wobei in der ersten Zeile der pH-Wert einer 10 %igen wäßrigen Lösung der Mischung, in der zweiten Zeile der pH-Wert der Reinigungsflotte (5 g Mischung/l Wasser) und der Reinigungsindex nach DIN 44 990, Teil 2 (Entwurf, Dezember 1980) angegeben sind.

Tabelle 1

		Stand der Technik				Gemäß der Erfindung								
5	Mischung	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	pH (10 g/100 ml)	13,1	13,1	12,3	13,3	10,4	10,3	10,2	10,3	10,4	10,3	10,1	10,4	10,4
	pH (5 g/l)	12,2	11,9	11,2	11,9	9,9	9,6	9,6	9,9	9,5	9,4	9,7	9,9	9,8
10	Reinigungsindex	4,2	4,0	4,4	4,4	4,3	4,0	3,9	4,3	4,4	4,2	3,8	4,0	4,0

Ein Vergleich der Reinigungsindices zeigt, daß die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel im Vergleich zu Rezepturen nach dem Stand der Technik trotz erheblicher Senkung des pH-Wertes in den Spülflotten vergleichbare Reinigungserfolge aufweisen.

Beispiel 2

An Edelstahlbestecken und Gläsern verschiedener Provenienz, Zusammensetzung und Form wurde die korrosive Schädigung geprüft. Porzellanteller und -tassen dienten als Ballast zur Auffüllung der vorgeschriebenen Spülgutmenge von 12 Maßgedecken nach DIN 44 990, Teil 100 (Entwurf, Dezember 1981).

Zur Schadensbeurteilung diente eine in 5 Stufen unterteilte Skala, nach der die visuelle Auswertung der Versuche nach 125, 250, 500 und 1000 Spülgängen vorgenommen wurde. Die Skala erlaubte die Festsetzung von Zwischenstufen in Einheiten von 0,5 (0 = ungeschädigt; 4 - Totalschaden).

Zur Korrosionsprüfung wurden die Mischungen nach dem Stand der Technik A und B sowie die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel gemäß E, F, H und K herangezogen. Die ermittelten durchschnittlichen Schadensbewertungen nach 1000 Spülgängen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es wurde eine automatisch arbeitende Haushaltsgeschirrspülmaschine benutzt, die nach jedem Spülzyklus die Maschinentür für 30 Minuten öffnet, damit das Spülgut abkühlt. Im Reinigungsgang wurden 5 g Mischung/l Spülflotte und im Klarspülgang 3 ml handelsüblicher Klarspüler dosiert. Es wurde nichtangeschmutztes Spülgut eingesetzt.

Tabelle 2

35

40		Stand der Technik		Gemäß der Erfindung			
	Mischung	A	B	E	F	H	K
	Glas	0,6	1,8	0,6	0,8	0,5	0,7
	Besteck	1,5	0,7	0,4	0,1	0,0	0,5
	Summe	2,1	2,5	1,0	0,9	0,5	1,2

45

Beispiel 3

50

Die Mischungen nach dem Stand der Technik A und B sowie die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel gemäß E, F, H, I und K wurden 3 Monate im Labor offen an der Luft gelagert. Danach wurde der Verlust an Aktivchlor bzw. Aktivsauerstoff im Vergleich zum Gehalt unmittelbar nach Herstellung der Mischungen bestimmt. Die prozentuale Abnahme ist in Tabelle 3 aufgezeigt.

55

Tabelle 3

Mischung	Stand der Technik		Gemäß der Erfindung				
	A	B	E	F	H	I	K
Verlust an Aktivchlor in %	39,0	41,5	15,1	9,5	19,0	-	12,1
Verlust an Aktivsauerstoff in %	-	-	-	-	-	19,5	-

Hieraus ergibt sich, daß die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel in bezug auf Aktivchlor bzw. Aktivsauerstoff größer ist als bei entsprechenden Mischungen nach dem Stand der Technik.

Ansprüche

1. Geschirrspülmittel auf der Basis eines kristallinen Alkalischichtsilikates, dadurch gekennzeichnet, daß es ein kristallines, weitgehend wasserunlösliches Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 in Kombination mit einem Protonendonator enthält, dessen 0,5 gewichtsprozentige wäßrige Lösung einen pH-Wert von weniger als 10 aufweist.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, enthaltend
 - 20 bis 60 Gewichts% des kristallinen Schichtsilikates
 - 10 bis 40 Gewichts% des Protonendonators
 - 1 bis 2 Gewichts% eines Tensides
 - 1 bis 30 Gewichts% eines Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffträgers
 - 0 bis 7 Gewichts% eines Dispergiermittels
 - 0 bis 50 Gewichts% eines Alkaliphosphates und/oder eines Alkalipolyphosphates und
 - 0 bis 40 Gewichts% eines Füllstoffes.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Protonendonator Mineralsäuren und/oder Polycarbonsäuren und/oder Hydroxypolycarbonsäuren und/oder Phosphonsäuren und/oder deren saure Salze bzw. Ester enthalten sind.
4. Geschirrspülmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 bis 35 Gewichts% kristallines Alkalischichtsilikat enthält.
5. Geschirrspülmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gewichts% Alkaliphosphat und/oder Alkalipolyphosphat enthält.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung eines Geschirrspülmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man ein kristallines, weitgehend wasserunlösliches Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 mit einem Protonendonator mischt, wobei eine 0,5 gewichtsprozentige wäßrige Lösung des Geschirrspülmittels einen pH-Wert von weniger als 10 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 20 bis 60 Gewichts% des kristallinen Schichtsilikates
 - 10 bis 40 Gewichts% des Protonendonators
 - 1 bis 2 Gewichts% eines Tensides
 - 1 bis 30 Gewichts% eines Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffträgers
 - 0 bis 7 Gewichts% eines Dispergiermittels
 - 0 bis 50 Gewichts% eines Alkaliphosphates und/oder eines Alkalipolyphosphates und
 - 0 bis 40 Gewichts% eines Füllstoffes miteinander mischt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Protonendonator Mineralsäuren und/oder Polycarbonsäuren und/oder Hydroxypolycarbonsäuren und/oder Phosphonsäuren und/oder deren saure Salze bzw. Ester dienen.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 25 bis 35 Gewichts% kristallines Alkalischichtsilikat enthalten sind.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 30 Gewichts% Alkaliphosphat und/oder Alkalipolyphosphat enthalten sind.