



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 444 415 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **03.05.95**

Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/08**

Anmeldenummer: **91100795.3**

Anmeldetag: **23.01.91**

**Teilentwässertes Disilikat enthaltendes Waschmittel.**

Priorität: **15.02.90 DE 4004626**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.09.91 Patentblatt 91/36**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**03.05.95 Patentblatt 95/18**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 256 679**  
**FR-A- 2 345 511**  
**GB-A- 2 006 257**  
**US-A- 4 077 897**  
**US-A- 4 199 468**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, 1976, Seite  
134, Zusammenfassung Nr. 65177n, Colum-  
bus, Ohio, US; & SU-A-513 000**

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELL-  
SCHAFT**

**D-65926 Frankfurt (DE)**

Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**  
**Heddinghovener Strasse 47**  
**W-5042 Erftstadt (DE)**

Erfinder: **Gohla, Werner**  
**Rathausstrasse 73**  
**W-5216 Niederkassel (DE)**

Erfinder: **Kalteyer, Gerhard**  
**Laurentiusstrasse 8**  
**W-5042 Erftstadt (DE)**

Erfinder: **Kandler, Joachim, Dr.**  
**Amselweg 10**  
**W-5042 Erftstadt (DE)**

Erfinder: **Krämer, Hans**  
**Bachemer Strasse 134**  
**W-5000 Köln (DE)**

**EP 0 444 415 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein phosphatfreies Waschmittel mit 5 bis 50 Gew%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew%, mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

Es ist seit mehr als 80 Jahren Stand der Technik, Natriumsilikate, meist in Form ihrer wäßrigen Lösung, auch als Wasserglas bezeichnet, in Waschmittelformulierungen einzubauen.

Natriumsilikate wurden lange Zeit, vor allem in Verbindung mit Soda, als Gerüststoffe in Waschmitteln eingesetzt, im Laufe der modernen Waschmittelentwicklung jedoch durch Substanzen mit besseren Builder-eigenschaften, wie z.B. kondensierte Phosphate, abgelöst.

Aufgrund der in vielen Ländern Europas und der USA in Kraft getretenen restriktiven Waschmittel-phosphat-Gesetzgebung ist heute Zeolith 4A in Verbindung mit Polycarboxylaten der Basis-Gerüststoff für viele Waschmittelprodukte. Der Zusatz von amorphem Natriumdisilikat in Form von Wasserglas oder als Pulver in einer Menge um 5 Gew% ist bei der Mehrzahl der gefertigten Waschmittel auch heute noch üblich. Die dem Natriumdisilikat zufallende Aufgabe beschränkt sich dabei nicht auf seine korrosionsinhibierende Wirkung. Es dient auch als Gerüststoff mit guten Absorptionseigenschaften für Flüssigbestandteile und verbessert aufgrund seiner dispergierenden Wirkung das Schmutztragevermögen der Waschlauge. Außerdem bindet es einen Teil der Härtebildner des Waschwassers und begünstigt auch dadurch das Waschergebnis.

Amorphe, wasserfreie Natriumdisilikate sind auch Bestandteil phosphathaltiger Reiniger zur Anwendung in Geschirrspülautomaten (vgl. US-A-4 077 897, US-A-4 199 468 und EP-A-0 256 679).

Wie nun überraschend gefunden wurde, können die waschtechnischen Eigenschaften handelsüblicher Natriumdisilikate, welche normalerweise Wassergehalte von 15 - 23 Gew.-% aufweisen, wesentlich gesteigert werden, wenn man eine Teilentwässerung dieser Produkte vornimmt.

Zur Teilentwässerung derartiger Natriumdisilikate zu amorphen Natriumdisilikaten mit Wassergehalten von 0,3 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, bringt man z.B. das pulverförmige amorphe Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% in einen geneigt angeordneten, mit Einrichtungen zur Bewegung von Feststoff ausgerüsteten Drehrohrofen ein, in dem man es mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis zu 500 °C 1 bis 60 Minuten im Gegenstrom behandelt, wobei der Drehrohrofen derart isoliert ist, daß die Temperatur seiner Außenwand weniger als 60 °C beträgt. Das aus dem Drehrohrofen austretende amorphe Natriumdisilikat kann mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm zerkleinert werden. Vorzugweise wird das zerkleinerte Natriumdisilikat mit einer Mühle auf Korngrößen von 2 bis 400 µm gemahlen, wobei die Mühle mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 0,5 bis 60 m/s betrieben wird.

Im einzelnen ist das phosphatfreie Waschmittel vorliegender Erfindung nunmehr dadurch gekennzeichnet, daß es als Gerüststoff ein amorphes, wasserarmes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, enthält.

Ausgehend von einem handelsüblichen Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 18 Gew% wurden folgende teilentwässerte Produkte hergestellt:

| Beispiel            | Wassergehalt (Gew% H <sub>2</sub> O) |
|---------------------|--------------------------------------|
| I (Ausgangsprodukt) | 18                                   |
| II                  | 0,3                                  |
| III                 | 0,7                                  |
| IV                  | 1,5                                  |
| V                   | 3,1                                  |
| VI                  | 5                                    |

Nach dem Sprühnebelmischverfahren wurden entsprechend der nachstehenden Basisformulierung mit den einzelnen Natriumdisilikat-Spezies (NaDS; Beispiele I - VI) Waschmittel gefertigt:

| Waschmittelformulierungen |                                                           |                                      |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 5                         | Bestandteile                                              | Gew%                                 |
|                           |                                                           | A                      B             |
| 10                        | NaDS · aq (Beispiel I-VI)                                 | 25 *)                      45 *)     |
|                           | Na-Perborat Tetrahydrat                                   | 10,0                      10,0       |
|                           | Na-Percarbonat                                            | 8,0                      8,0         |
| 15                        | Anionische Tenside                                        | 12,0                      12,0       |
|                           | Alkylbenzolsulfonat                                       | 7,5                      7,5         |
|                           | Seife                                                     | 4,5                      4,5         |
| 20                        | Nichtionische Tenside<br>(Fettalkoholethoxylate)          | 5,0                      5,0         |
|                           | Polycarboxylat (Acrylsäure/<br>Maleinsäure MG ca. 60.000) | 4,0                      4,0         |
| 25                        | Celluloseether                                            | 2,0                      2,0         |
|                           | Enzyme                                                    | 0,5                      0,5         |
| 30                        | optische Aufheller                                        | 0,2                      0,2         |
|                           | Na-Sulfat, Wasser<br>und Minderbestandteile               | auf 100                      auf 100 |
| 35                        |                                                           |                                      |

\*) jeweils auf  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  berechnet

40

Jeweils 2,5 g bzw. 4,5 g der Na-Disilicate entsprechend den Beispielen I - VI wurden zwecks Feststellung ihres Wasserhärte-Bindevermögens (verbleibende Rest-Wasserhärte) in 1000 ml Wasser der Härte 18° dH gelöst, die Lösung genau 1/2 Stunde bei 60°C mittels eines Magnetrührers mit ca. 500 Upm gerührt, dann in Eiswasser schnell auf 20°C abgekühlt und anschließend über ein Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm vom unlöslichen Rückstand befreit. Die gleiche Prozedur wurde auch mit dem

45

verwendeten Wasser von 18° dH ohne Na-Disilikat-Zusatz durchgeführt, um den Fehler zu eliminieren, der durch eine mögliche Ausfällung von Ca und Mg als Carbonat zustande käme.

In gleicher Weise wurden jeweils 10 g der Waschmittel auf der Grundlage vorstehender Basisformulierung mit Na-Disilikat entsprechend den Beispielen I-VI in Wasser von 18° dH gelöst und die Lösungen wie oben beschrieben behandelt. Die Basisformulierung ohne Na-Disilikat-Zusatz wurde als Blindprobe in die Versuchsreihe mit einbezogen.

50

In den Filtraten der einzelnen Lösungen sowie in dem identisch behandelten und filtrierten Wasser ohne Zusatz wurden mittels Atomabsorption die Rest-Gehalte an Calcium und Magnesium bestimmt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind:

55

T A B E L L E 1

| Rest-Wasserhärte (mg Erdalkalimetall/1000 ml H <sub>2</sub> O)                     |                                                                                        |     |                                                  |    |                                                                                        |    |                                                  |    |  |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------|----|----------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------|----|--|
| Beispiel                                                                           | Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .aq<br>(2,5 g/1000 ml H <sub>2</sub> O) |     | Waschmittel A<br>(10 g/1000 ml H <sub>2</sub> O) |    | Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .aq<br>(4,5 g/1000 ml H <sub>2</sub> O) |    | Waschmittel B<br>(10 g/1000 ml H <sub>2</sub> O) |    |  |
|                                                                                    | Ca                                                                                     | Mg  | Ca                                               | Mg | Ca                                                                                     | Mg | Ca                                               | Mg |  |
| I Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 18 % H <sub>2</sub> O             | 18                                                                                     | 5   | 22                                               | 5  | 17                                                                                     | 5  | 20                                               | 4  |  |
| II Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,3 % H <sub>2</sub> O           | 6                                                                                      | 2   | 17                                               | 2  | 5                                                                                      | 1  | 14                                               | 1  |  |
| III Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,7 % H <sub>2</sub> O          | 2,5                                                                                    | < 1 | 12                                               | 1  | 3                                                                                      | 1  | 7,5                                              | 1  |  |
| IV Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1,5 % H <sub>2</sub> O           | 3                                                                                      | 1   | 12                                               | 1  | 3                                                                                      | 1  | 9                                                | 1  |  |
| V Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 3,1 % H <sub>2</sub> O            | 3,5                                                                                    | 1   | 17                                               | 2  | 4                                                                                      | 1  | 15                                               | 1  |  |
| VI Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5 % H <sub>2</sub> O             | 3,5                                                                                    | 1,5 | 18                                               | 2  | 4                                                                                      | 1  | 16                                               | 2  |  |
| Blindproben:<br>verwendetes Wasser                                                 | 85                                                                                     | 15  | -                                                | -  | 85                                                                                     | 15 | -                                                | -  |  |
| Basisformulierung<br>(ohne Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Zusatz) | -                                                                                      | -   | 75                                               | 18 | -                                                                                      | -  | 72                                               | 19 |  |

Aus den gefundenen Werten für die Rest-Wasserhärte geht eindeutig die Überlegenheit der teilentwässerten Na-Disilikate (Beispiel II-VI) gegenüber den Ausgangsprodukten mit 18 Gew% H<sub>2</sub>O (Beispiel I) hervor.

Da im allgemeinen ein höheres Vermögen, die Wasserhärte zu binden, auch eine Verbesserung der Waschergebnisse erwarten läßt, wurden mit den Waschmitteln (Typ A), die entsprechend den Beispielen I -

VI mit den einzelnen Na-Disilikat-Spezies ausgestattet waren, Waschversuche in einer Haushaltswaschmaschine unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

|    |                       |                                   |
|----|-----------------------|-----------------------------------|
| 5  | Waschmaschine:        | Miele TMT                         |
|    | Temperatur:           | 60 ° C                            |
|    | Wasserhärte:          | 18 ° dH                           |
|    | Ballast:              | 3,75 kg unbeschmutztes Testgewebe |
|    | Programm:             | Einlaugenverfahren                |
| 10 | Waschmitteldosierung: | 175 g                             |

Verwendete Testgewebe:

15 (EMPA = Eidgenössische Materialprüfungsanstalt St. Gallen, Schweiz;

WFK = Wäschereiforschung Krefeld)

a) Für Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung und Bleiche):

EMPA BW 101 (Standard-Anschmutzung)

EMPA PE/BW 104 (Standard-Anschmutzung)

20 WFK BW 10C (Standard-Anschmutzung)

WFK BW 10G (Tee-Anschmutzung)

WFK PE/BW 20G (Tee-Anschmutzung)

b) Für Sekundärwaschwirkung:

EMPA - Baumwolle

25 WFK - Frottee

Die Prüfung der Primärwaschwirkung wurde mittels optischer Remissionsmessung vorgenommen und in Form der Remissionsdifferenz ausgedrückt, die sich aus der Differenz der Werte nach und vor dem Waschen ergibt:

30  $\Delta R = R_n - R_v$

$\Delta R$  = Remissionsdifferenz (%)

$R_n$  = Remission nach dem Waschen (%)

$R_v$  = Remission vor dem Waschen (%)

35 Der Aschewert, als Maß für die Gewebeinkrustation, wurde nach 25 Waschgängen bestimmt, indem der prozentuale Glührückstand bei 800 ° C ermittelt wurde.

In der Tabelle 2 sind die Waschergebnisse zusammengefaßt, die mit den Waschmitteln (Typ A) auf Basis der Na-Disilikate entsprechend den Beispielen I-VI erhalten wurden. Erwartungsgemäß zeigen die mit teilentwässertem Na-Disilikat ausgestatteten Waschmittel (Typ A) eine deutliche Überlegenheit gegenüber der Waschmittelformulierung auf Basis des Ausgangsproduktes (Beispiel I, Na-Disilikat mit 18 % H<sub>2</sub>O).

40 Die auf Basis der Beispiele I - VI hergestellten Waschmittel (Typ A) wurden auch einem Test zur Ermittlung der Lagerstabilität unterworfen. Hierbei wurden die einzelnen Waschmittelpuben in geschlossenen Pappkartons (Wachs-Karton, Wasserdampfdurchlässigkeit: ca. 10 g m<sup>-2</sup> Tag<sup>-1</sup>) in einem Klimaschrank bei 37 ° C und 70 % rel. Luftfeuchte 4 Wochen gelagert. Die Rieselfähigkeit wurde entsprechend Tabelle 3 beurteilt. Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, zeigen sich die Waschmittel (Typ A) auf Basis der erfindungsge-  
45 mäßigen teilentwässerten Produkte (Beispiele II - VI) klar überlegen, indem sie ihre Rieselfähigkeit mehr oder weniger beibehalten, während das handelsübliche Na-Disilikat (Beispiel I) unter den gewählten Lagerbedingungen vollkommen verhärtet.

50

55

T A B E L L E 2

| <b>Waschversuche (Einlaugenverfahren 60 °C / 18 °dH)</b><br>Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung/Bleiche)   |                     |           |               |        |           |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|---------------|--------|-----------|--|
| Formulierung<br>(Typ A)                                                                                      | Remissionsdifferenz |           |               |        |           |  |
|                                                                                                              | EMPA                |           | WFK           | WFK    |           |  |
|                                                                                                              | BW 101              | PE/BW 104 | BW 10C        | BW 10G | PE/BW 20G |  |
| I handelsübl. NaDS mit 18 % H <sub>2</sub> O                                                                 | 16                  | 21        | 20            | 16     | 27        |  |
| II (NaDS 0,3 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 19                  | 23        | 24            | 21     | 31        |  |
| III (NaDS 0,7 % H <sub>2</sub> O)                                                                            | 21                  | 25        | 25            | 23     | 34        |  |
| IV (NaDS 1,5 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 22                  | 27        | 25            | 24     | 35        |  |
| V (NaDS 3,1 % H <sub>2</sub> O)                                                                              | 22                  | 26        | 24            | 22     | 33        |  |
| VI (NaDS 5,0 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 21                  | 24        | 23            | 22     | 30        |  |
| <b>Sekundärwaschwirkung (Gewebeasche)</b><br>(Einlaugenverfahren 60 °C / 18 °dH - 25 Waschzyklen)<br>% Asche |                     |           |               |        |           |  |
|                                                                                                              | EMPA - Baumwolle    |           | WFK - Frottee |        |           |  |
| I handelsübl. NaDS mit 18 % H <sub>2</sub> O                                                                 | 5,5                 |           | 7,1           |        |           |  |
| II (NaDS 0,3 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 3,8                 |           | 4,6           |        |           |  |
| III (NaDS 0,7 % H <sub>2</sub> O)                                                                            | 3,1                 |           | 4,5           |        |           |  |
| IV (NaDS 1,5 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 2,4                 |           | 4,2           |        |           |  |
| V (NaDS 3,1 % H <sub>2</sub> O)                                                                              | 2,8                 |           | 4,7           |        |           |  |
| VI (NaDS 5,0 % H <sub>2</sub> O)                                                                             | 3,0                 |           | 4,7           |        |           |  |

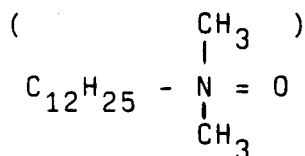
T A B E L L E 3

| <b>Lagerstabilität der Waschmittelformulierungen I - VI (TYP A)</b><br>(Bedingungen: 37 °C / 70 % rel. Luftfeuchte / 4 Wochen) |                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Formulierung                                                                                                                   |                                            |
| <b>I</b> handelsübl. NaDS mit 18 % H <sub>2</sub> O                                                                            | nicht rieselfähig (vollkommene Verhärtung) |
| <b>II</b> (NaDS 0,3 % H <sub>2</sub> O)                                                                                        | rieselfähig                                |
| <b>III</b> (NaDS 0,7 % H <sub>2</sub> O)                                                                                       | rieselfähig                                |
| <b>IV</b> (NaDS 1,5 % H <sub>2</sub> O)                                                                                        | rieselfähig                                |
| <b>V</b> (NaDS 3,1 % H <sub>2</sub> O)                                                                                         | noch rieselfähig, leichte Klumpenbildung   |
| <b>VI</b> (NaDS 5,0 % H <sub>2</sub> O)                                                                                        | bedingt rieselfähig, stärkere Verklumpung  |

Unter anionischen Tensiden sind die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, wie Natrium- oder Kaliumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und Gemischen davon zu verstehen. Weiterhin zählen dazu höhere alkylsubstituierte, aromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxylolsulfonate oder Alkylphenolsulfonate; Fettalkoholsulfate ( $R-CH_2-O-SO_3Na$ ;  $R = C_{11-17}$ ) oder Fettalkoholethersulfate, wie Alkalilaurylsulfat oder Alkali-hexadecylsulfat, Triethanolaminlaurylsulfat, Natrium- oder Kaliumoleylsulfat, Na-

trium- oder Kaliumsalze von mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Laurylsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sekundäre lineare Alkansulfonate sowie  $\alpha$ -Olefin sulfonate mit einer Kettenlänge von 12-20 C-Atomen.

Unter nichtionischen Tensiden sind solche Verbindungen zu verstehen, die eine organische, hydrophobe Gruppe sowie einen hydrophilen Rest aufweisen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen oder höheren Fettalkoholen mit Ethylenoxid (Fettalkoholethoxylate), die Kondensationsprodukte von Polypropylenglykol mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin und Propylenoxid, sowie langkettige tertiäre Aminoxide



Schließlich umfassen Tenside mit zwitterionischem (ampholytischem) Charakter folgende Verbindungen:

Derivate von aliphatischen, sekundären und tertiären Aminen oder quaternären Ammoniumverbindungen mit 8 bis 18 C-Atomen und einer hydrophilen Gruppe im aliphatischen Rest, wie z.B. Natrium-3-dodecylaminopropionat, Natrium-3-dodecylaminopropansulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-amino)-propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 18 C-Atome und der Alkylrest 1 - 3 C-Atome enthält.

Als Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner.

Brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate oder Carbonate der Alkalien, weiterhin die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoessäure oder Salze von Sulfodicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxydiessigsäure ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$ ), Oxydibernsteinsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Polycarboxylate, Polyacrylsäure und Polymaleinsäure. Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure oder Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren.

Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung umfassen ferner Produkte wie die Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure sowie Bleichmittel, Stabilisatoren für Peroxidverbindungen (Bleichmittel) und wasserlösliche organische Komplexbildner.

Im einzelnen gehören zu den Bleichmitteln Natriumperboratmono- oder tetrahydrat, Na-Percarbonat, die Alkalisalze der Peroxomono- oder Peroxodischwefelsäure, die Alkalisalze der Peroxodiphosphorsäure ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ), und Alkalisalze von Peroxocarbonsäuren, wie Diperoxododekandisäure. Als Stabilisatoren für diese Bleichmittel fungieren z.B. wasserlösliches, gefälltes Magnesiumsilikat, organische Komplexbildner wie die Alkalisalze der Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Nitrilotrismethylenphosphonsäure.

Waschhilfsstoffe, die das Schmutztragevermögen von Waschflotten erhöhen, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose oder Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Methylvinylether oder Acrylsäure, Schaumregulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie optische Aufheller, Desinfizienzien und Enzyme, wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, können ebenfalls zusätzliche Bestandteile des Waschmittels der Erfindung sein.

#### Patentansprüche

**Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

1. Phosphatfreies Waschmittel mit 5 bis 50 Gew% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es als Gerüststoff ein amorphes, wasserarmes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew% enthält.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Natriumdisilikat 0,5 bis 2 Gew% Wasser enthält.

**Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES**

1. Verfahren zur Herstellung eines phosphatfreien Waschmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 50 Gewichts% mindestens eines Tensids und 0,5 bis 60 Gewichts% amorphes, wasserarmes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gewichts% als Gerüststoff zusammen mit üblichen Waschlfsstoffen intensiv vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Natriumdisilikat 0,5 bis 2 Gewichts% Wasser enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe, wasserarme Natriumdisilikat durch Teilentwässerung von handelsüblichem pulverförmigem, amorphem Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew% hergestellt wurde.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe, wasserarme Natriumdisilikat erhalten wurde durch Einbringen des pulverförmigen, amorphen Natriumdisilikates mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew% in einen geneigt angeordneten, mit Einrichtungen zur Bewegung von Feststoff ausgerüsteten Drehrohrofen, durch 1 bis 60minütiges Behandeln im Drehrohrofen mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis zu 500 °C im Gegenstrom, wobei der Drehrohrofen derart isoliert war, daß die Temperatur seiner Außenwand weniger als 60 °C betrug, sowie durch Zerkleinern des aus dem Drehrohrofen austretenden amorphen Natriumdisilikates mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm und anschließendes Mahlen auf Korngrößen von 2 bis 400 µm.

**Claims**

**Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

1. A phosphate-free detergent containing 5 to 50 % by weight of at least one surfactant, 0.5 to 60 % by weight of a matrix substance and also standard laundry aids, which detergent contains an amorphous low-water sodium disilicate having a water content of 0.3 to 6 % by weight as matrix substance.
2. The detergent as claimed in claim 1, wherein the amorphous sodium disilicate contains 0.5 to 2 % by weight of water.

**Claims for the following Contracting State : ES**

1. A process for the production of a phosphate-free detergent which comprises intensively mixing 5 to 50 % by weight of at least one surfactant and 0.5 to 60 % by weight of amorphous low-water sodium disilicate having a water content of 0.3 to 6 % by weight as matrix substance together with standard laundry aids.
2. The process as claimed in claim 1, wherein the amorphous sodium disilicate contains 0.5 to 2 % by weight of water.
3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the amorphous low-water sodium disilicate has been produced by partial dehydration of commercial powdered amorphous sodium disilicate having a water content of 15 to 23 % by weight.
4. The process as claimed in claim 3, wherein the amorphous low-water sodium disilicate has been obtained by introducing the powdered amorphous sodium disilicate having a water content of 15 to 23 % by weight into a rotary tubular kiln arranged at an angle and fitted with devices for agitating solid, by treating it for 1 to 60 minutes in the rotary tubular kiln in countercurrent with furnace gas at temperatures from 250 to 500 °C, the rotary tubular kiln having been insulated in a manner such that the temperature of its outside wall was less than 60 °C, and by comminuting the amorphous sodium disilicate emerging from the rotary tubular kiln to a particle size of 0.1 to 12 mm with a mechanical crusher and then grinding to a particle size of 2 to 400 µm.

**Revendications**

**Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE**

- 5    1. Détergent sans phosphates contenant au moins 5 à 50 % en poids d'un tensioactif, 0,5 à 60 % en poids d'un adjuvant ainsi que des produits lessiviels usuels, caractérisé en ce qu'il contient comme adjuvant un disilicate de sodium amorphe pauvre en eau, ayant une teneur en eau de 0,3 à 6 % en poids.
- 10   2. Détergent selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit silicate de sodium amorphe contient 0,5 à 2 % en poids d'eau.

**Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES**

- 15   1. Procédé de production d'un détergent sans phosphates, caractérisé en ce qu'on mélange intensément 5 à 50 % en poids au moins d'un tensioactif et 0,5 à 60 % en poids de disilicate de sodium amorphe, pauvre en eau, ayant une teneur en eau de 0,3 à 6 % en poids en tant qu'adjuvant avec des produits lessiviels usuels.
- 20   2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le disilicate de sodium amorphe contient 0,5 à 2 % en poids d'eau.
- 25   3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le disilicate de sodium amorphe, pauvre en eau, a été préparé par déshydratation partielle de disilicate de sodium amorphe pulvérulent du commerce, ayant une teneur en eau de 15 à 23 % en poids.
- 30   4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on a obtenu le disilicate de sodium amorphe, pauvre en eau, par introduction du disilicate de sodium amorphe pulvérulent ayant une teneur en eau de 15 à 23 % en poids dans un four tubulaire tournant incliné, équipé de dispositifs d'agitation de solides, par son traitement à contre-courant pendant 1 à 60 min dans le four tubulaire tournant par du gaz de fumée à des températures comprises entre 250 et 500 °C, le four tubulaire tournant étant isolé de telle sorte que la température de sa paroi externe était inférieure à 60 °C, puis par broyage du disilicate de sodium amorphe au sortir du four tubulaire tournant à l'aide d'un broyeur mécanique à des grosseurs de grain de 0,1 à 12 mm et mouture subséquente à des grosseurs de grain de 2 à 400 µm.

35

40

45

50

55