

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 614 965 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94102128.9**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/12**

22 Anmeldetag: **11.02.94**

30 Priorität: **11.03.93 DE 4307671**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

D-65926 Frankfurt (DE)

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

72 Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**
Heddinghovener Strasse 47

D-50374 Erftstadt (DE)

Erfinder: **Gohla, Werner**

Rathausstrasse 73

D-53859 Niederkassel (DE)

Erfinder: **Wingefeld, Gerd, Dr.**

Holzheimer Strasse 12

D-53902 Bad Münstereifel-Eschweiler (DE)

54 **Feinwaschmittel.**

57 Das Feinwaschmittel enthält 5 bis 30 Gewichts% mindestens eines Tensids, 5 bis 60 Gewichts% Kanemite als Gerüststoff sowie übliche Waschhilfsstoffe. Dabei sind die als Gerüststoff dienenden Kanemite durch Umsetzung von im wesentlichen aus δ -Na₂Si₂O₅ bestehendem Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren herstellbar.

EP 0 614 965 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Feinwaschmittel mit 5 bis 30 Gewichts% mindestens eines Tensids, 5 bis 60 Gewichts% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

Lange Zeit wurden Natriumsilikate, häufig in Verbindung mit Soda, als Gerüststoffe in Waschmitteln eingesetzt, wobei sie jedoch im Laufe der modernen Waschmittelenwicklung durch Substanzen mit
5 besseren Buildereigenschaften, beispielsweise durch kondensierte Phosphate, abgelöst wurden.

Wegen der restriktiven Gesetzgebung in bezug auf Waschmittel-Phosphate in vielen Ländern Europas und in den USA wird heute als Basis-Gerüststoff in Waschmitteln häufig Zeolith A in Verbindung mit Polycarboxylaten verwendet. Darüber hinaus ist aus der DE-OS 40 04 626 ein Waschmittel bekannt,
10 welches als Gerüststoff ein amorphes Natriumdisilikat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gewichts% enthält.

Feinwaschmittel zeichnen sich im allgemeinen durch einen im Vergleich zu Universalwaschmitteln niedrigen pH-Wert, welchen sie der Waschlauge vermitteln, aus und enthalten keine Bleichmittel.

Es wurde nun gefunden, daß Waschmittelformulierungen, welche Kanemit als Gerüststoff enthalten, der Waschlauge einen abgesenkten pH-Wert vermitteln. Überraschenderweise weisen diese Waschmittelformu-
15 lierungen Waschleistungen auf, welche die von im Handel befindlichen Feinwaschmitteln übersteigen.

Im einzelnen enthält das Feinwaschmittel gemäß der Erfindung 5 bis 60 Gewichts% Kanemite als Gerüststoff.

Das erfindungsgemäße Feinwaschmittel kann weiterhin wahlweise auch noch dadurch weitergebildet sein, daß

- 20 a) die Kanemite 1 bis 3 Mol Kristallwasser aufweisen;
- b) Kanemite gemeinsam mit Alkalisalzen enthalten sind;
- c) als Alkalisalze Hydrogencarbonate enthalten sind;
- d) als Alkalisalze Citrate enthalten sind;
- e) als Alkalisalze Hydrogencarbonate und Citrate enthalten sind;
- 25 f) die in ihm als Gerüststoff enthaltenen Kanemite durch Umsetzung von im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren sowie Eindampfen und Trocknen des Reaktionsgemisches herstellbar sind;
- g) die in ihm enthaltenen Kanemite durch Umsetzung von im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren, Abfiltrieren des
30 ausgefallenen Umsetzungsproduktes, Waschen des Filterkuchens mit alkalisch eingestelltem Wasser sowie Trocknen des gewaschenen Filterkuchens im Vakuum herstellbar sind.

Entsprechend den in Tabelle 1 aufgeführten Beispielen 1 bis 10 wurden Versuchswaschmittel nach den Sprühnebelmischverfahren durch Vormischung ihrer pulverförmigen Bestandteile in einem Freifallmischer und anschließende Aufdüsung der flüssigen Bestandteile auf die trockene Vormischung hergestellt (vergl.
35 "Seifen, Fette, Öle, Wachse" 99 (1973), Seiten 351 bis 357). In den Beispielen 11 bis 13 der Tabelle 1 ist die Zusammensetzung von im Markt befindlichen Feinwaschmitteln - soweit bekannt - aufgeführt.

Die Waschprüfungen wurden in einer lochkartengesteuerten Haushaltswaschmaschine (Typ Miele TMT) unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

40 Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung)

| | |
|-----------------------|--------------------|
| Programm: | Einlaugenverfahren |
| Waschmitteldosierung: | 100 g |
| Wasserhärte: | 18 °dH |
| 45 Washtemperatur: | 40 und 60 °C |
| Testgewebe: | |

50

55

| | | |
|---|---|-----|
| 5 | EMPA Baumwolle mit Standardanschmutzung | 1o1 |
| | EMPA Polyester/Baumwolle 2:1 mit Standardanschmutzung | 1o4 |
| | WFK Baumwolle mit Standardanschmutzung | 1oC |
| | WFK Polyester/Baumwolle 2:1 mit Standardanschmutzung | 2oC |
| | WFK Baumwolle mit Pigment/Hautfett nach (BEY) | 1oD |
| | WFK Polyester/Baumwolle 2:1 mit Pigment/Hautfett nach (BEY) | 2oD |
| | WFK Polyester mit Pigment/Hautfett nach (BEY) | 3oD |

- 10 Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee

15 (EMPA $\hat{=}$ Eidgenössische Materialprüfungsanstalt St. Gallen, Schweiz;
WFK $\hat{=}$ Wäschereiforschung Krefeld)

Die Schmutzentfernung wurde am gewaschenen Testgewebe durch optische Remissionsmessung bei 460 nm (Gerät: Datacolor 3890) nach der sogenannten Differenzmethode gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$\% \Delta R = \% R_g - \% R_u$$

- 20 Darin bedeuten: $\% \Delta R$ = % Remissionsdifferenz (Maß für Schmutzentfernung)
 $\% R_g$ = % Remission des gewaschenen Testgewebes
 $\% R_u$ = % Remission des ungewaschenen Testgewebes

Sekundärwaschwirkung (Inkrustierung)

- 25 Programm: Einlaugenverfahren
Waschmitteldosierung: 100 g
Wasserhärte: 18 °dH
Waschtemperatur: 40 und 60 °C
30 Test- und Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee

35 Als Maß für die Ablagerungen (Inkrustierungen) im Gewebe wurde nach 25 Waschgängen der Aschewert des Gewebes als prozentualer Glührückstand bei 800 °C ermittelt.

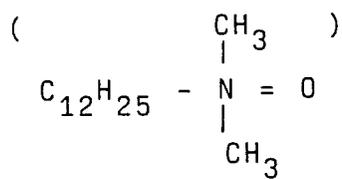
In Tabelle 2 sind die mit den Feinwaschmitteln gemäß den Beispielen 1 bis 13 erhaltenen Waschergebnisse zusammengestellt, wobei der Primärwaschwirkung die Summe $\Sigma \Delta RD$ [%] der mit den sieben Testgeweben erhaltenen Einzel-Remissionsdifferenzen ΔRD [%] angegeben sind, während bei der
40 Sekundärwaschwirkung die Summe aller Aschen Σ Asche [%] aufgeführt ist, die sich aus den Einzelwerten der verwendeten fünf Testgewebe zusammensetzt. Schließlich sind die pH-Werte angegeben, welche in der Waschlauge nach einer Wasshzeit von 15 Minuten gemessen wurden.

Wie der Vergleich der erfindungsgemäßen Feinwaschmittel gemäß den Beispielen 1 bis 10 mit den im Handel befindlichen Feinwaschmitteln gemäß den Beispielen 11 bis 13 zeigt, sind die erfindungsgemäßen
45 Feinwaschmitteln den bekannten Feinwaschmitteln sowohl bei der Primär- als auch bei der Sekundärwaschwirkung überlegen.

Im Hinblick auf den pH-Wert der Waschlauge nach 15 Minuten Waschzeit bewegen sich die Werte sowohl der erfindungsgemäßen als auch der bekannten Feinwaschmittel etwa im gleichen Bereich.

Unter anionischen Tensiden sind wasserlösliche Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren sowie
50 höhere alkylsubstituierte, aromatische Sulfonate, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest (LAS) zu verstehen.

Unter nichtionischen Tensiden (Nonionics) 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 (Fettalkoholetheroxylate), die Kondensationsprodukte von
55 Polypropylenglykol mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin und Propylenoxid, sowie langkettige tertiäre Aminoxide



5

10 Waschhilfsstoffe sind u.a. schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, beispielsweise Bicarbonate oder Carbonate der Alkalien und Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren.

Waschhilfsstoffe sind ferner Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

T A B E L L E 1

| Bestand- teile | Beispiele | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Kanemit.1H ₂ O | 35,16 ¹⁾ | - | - | - | 23,07 ²⁾ | - | - | 49,74 ³⁾ | - | - | - | - | - |
| Kanemit.3H ₂ O | - | 41,49 ¹⁾ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Kanemit.3H ₂ O/ Na-Citrat | - | - | 53,97 ¹⁾ | - | - | 35,42 ²⁾ | - | - | 75,89 ³⁾ | - | - | - | - |
| Kanemit.3H ₂ O/ NaHCO ₃ | - | - | - | 56,49 ¹⁾ | - | - | 37,07 ²⁾ | - | - | 79,44 ³⁾ | - | - | - |
| Na Citrat | - | - | (12,48) | - | - | (8,19) | - | - | (17,55) | - | - | - | - |
| NaHCO ₃ | - | - | - | (15,00) | - | - | (9,84) | - | - | (21,09) | - | - | - |
| Zeolith | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 35,0 | 41,0 | 30,0 |
| Soda | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 14,0 | 19,0 | 3,0 |
| PCA | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,6 | 2,8 | 1,5 |
| LAS | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 18,0 | 10,0 | 16,0 |
| Nonionics | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 4,0 | 4,8 | 4,5 |
| Enzyme | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 0,5 |
| Na ₂ SO ₄ ad 100 GWT | | | | | | | | | | | | | |

1) Gehalt an wasserfreiem Kanemit: 32 GWT (Gewichtsteile)

PCA: Polycarboxylate

LAS: Lineare Alkylbenzolsulfonate

2) Gehalt an wasserfreiem Kanemit: 21 GWT

3) Gehalt an wasserfreiem Kanemit: 45 GWT

() in 1)2)3) integrierte GWT

TABELLE 2

| Beispiele | Primärwaschwirkung RD [%] | | Sekundärwaschwirkung Asche [%] | | pH-Wert nach 15 min Waschzeit) | |
|-----------|---------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| | 40 °C | 60 °C | 40 °C | 60 °C | 40 °C | 60 °C |
| 1 | 88,0 | 133,9 | 6,0 | 4,6 | 9,5 | 9,5 |
| 2 | 88,5 | 132,0 | 5,5 | 4,4 | 9,4 | 9,4 |
| 3 | 99,8 | 135,7 | 4,5 | 3,3 | 9,7 | 9,8 |
| 4 | 91,7 | 134,7 | 8,9 | 11,6 | 9,1 | 9,2 |
| 5 | 80,2 | 124,1 | 7,2 | 5,7 | 9,3 | 9,3 |
| 6 | 83,0 | 127,2 | 6,3 | 4,8 | 9,6 | 9,6 |
| 7 | 84,2 | 126,0 | 9,8 | 8,2 | 9,2 | 9,3 |
| 8 | 92,0 | 142,0 | 5,1 | 3,4 | 9,6 | 9,6 |
| 9 | 98,2 | 148,0 | 3,1 | 1,6 | 9,7 | 9,8 |
| 10 | 97,0 | 147,0 | 9,0 | 7,5 | 9,0 | 9,1 |
| 11 | 69,2 | 130,3 | 14,2 | 9,7 | 9,3 | 9,5 |
| 12 | 61,1 | 100,0 | 13,3 | 10,2 | 9,5 | 9,8 |
| 13 | 66,8 | 132,1 | 18,3 | 13,9 | 8,9 | 9,0 |

25 Patentansprüche

1. Feinwaschmittel mit 5 bis 30 Gewichts% mindestens eines Tensids, 5 bis 60 Gewichts% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerüststoff Kanemite enthalten sind.
2. Feinwaschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanemite 1 bis 3 Mol Kristallwasser aufweisen.
3. Feinwaschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kanemite gemeinsam mit Alkalisalzen enthalten sind.
4. Feinwaschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisalze Hydrogencarbonate enthalten sind.
5. Feinwaschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisalze Citrate enthalten sind.
6. Feinwaschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisalze Hydrogencarbonate und Citrate enthalten sind.
7. Feinwaschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in ihm als Gerüststoff enthaltenen Kanemite durch Umsetzung von im wesentlichen aus δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren sowie Eindampfen und Trocknen des Reaktionsgemisches herstellbar sind.
8. Feinwaschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in ihm enthaltenen Kanemite durch Umsetzung von im wesentlichen aus δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat mit mindestens einer Säure im pH-Bereich von 9 bis 13 unter Rühren, Abfiltrieren des ausgefallenen Umsetzungsproduktes, Waschen des Filterkuchens mit alkalisch eingestelltem Wasser sowie Trocknen des gewaschenen Filterkuchens im Vakuum herstellbar sind.

55