

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 695 800 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/12**, C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: 95111313.3

(22) Anmeldetag: 19.07.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

(30) Priorität: 04.08.1994 DE 4427575
10.06.1995 DE 19521291

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Himmrich, Johannes, Dr.
D-50354 Hürth (DE)
- Gohla, Werner
D-53859 Niederkassel (DE)

(54) **Waschmittel**

(57) Das Waschmittel besteht aus

10 bis 80 Gewichts% teildehydratisiertem Kanemit mit
an seiner Oberfläche in feinsten
Verteilung adsorbiertem Natri-
umpercarbonat
(Kanemit/NaPC),
5 bis 40 Gewichts% mindestens eines Tensids,
0 bis 5 Gewichts% Enzyme,
0 bis 1 Gewichts% optische Aufheller

sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

EP 0 695 800 A2

Beschreibung

Moderne Waschmittel bestehen aus mehreren Stoffen, welche verschiedene Funktionen erfüllen. So dienen Builder zur Entfernung der natürlichen Wasserhärte in der Waschlauge, Tenside zur Entfernung von Schmutz sowie Bleichsysteme, welche durch Stabilisatoren geschützt werden, zur oxidativen Zerstörung von Schmutz und Keimen.

Als Bleichmittel werden gegenwärtig in größerem Umfang noch Perborate, beispielsweise $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt, gegen die jedoch ökologische Bedenken vorgetragen werden. Der Einsatz des als Oxidationsmittel bekannten Natriumcarbonat-Peroxohydrat ("Natriumpercarbonat") als Bleichmittel in Waschmitteln wird durch anwendungstechnische Nachteile erschwert. Natriumpercarbonat kann nämlich nur in wasserfreien, zumindest wasserarmen Waschmittelformulierungen verwendet werden, die jedoch spezielle Produktionstechnologien und Rohstoffe erfordern.

Aus der DE-OS 42 23 546 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus Natriumsilikaten und einem weiteren Salz bekannt, bei welchem man im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendes Natriumsilikat mit Kohlendioxid umsetzt und dem Umsetzungsprodukt Wasserstoffperoxidlösung zusetzt. Die resultierende Mischung dampft man entweder unter Unterdruck oder durch Versprühen in einen warmen Gasstrom ein und trocknet den festen Rückstand anschließend. Das auf die Weise erhaltene Gemisch besteht im wesentlichen aus teildehydratisiertem Kanemit und Natriumpercarbonat, wobei das in situ gebildete Natriumpercarbonat auf der Oberfläche des teildehydratisierten Kanemits in feinsten Verteilung adsorbiert ist; das Gemisch wird in der Folge mit dem Terminus "Kanemit/NaPC" bezeichnet.

Kanemit/NaPC weist wegen des direkten Kontaktes des Natriumpercarbonates mit dem Kanemit eine gute Lagerstabilität auf.

Wegen der optimalen Verteilung des Aktivsauerstoffes auf den Kanemitpartikeln hat Kanemit/NaPC keine brandfördernden Eigenschaften, wie eine Untersuchung nach der UN-Vorschrift "Test auf brandfördernde Eigenschaften" (vergl. "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods", 8. Ausgabe, United Nations, New York, 1993) zeigt. Deshalb ist Kanemit/NaPC nicht in die Klassen 4.1, 4.2 und 5.1 nach den Transportvorschriften einzustufen.

Aufgrund dieser günstigen Eigenschaften ist es möglich, Kanemit/NaPC in üblichen Sprühnebelmischsystemen ohne weiteren Aufwand zu einem Waschmittel zu verarbeiten.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Waschmittel auf der Basis von Kanemit/NaPC zu formulieren. Dabei besteht das erfindungsgemäße Waschmittel aus

10 bis 80 Gewichts%	teildehydratisiertem Kanemit mit an seiner Oberfläche in feinsten Verteilung adsorbiertem Natriumpercarbonat (Kanemit/NaPC),
5 bis 40 Gewichts%	mindestens eines Tensids,
0 bis 5 Gewichts%	Enzyme,
0 bis 1 Gewichts%	optische Aufheller

sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

Das Waschmittel gemäß der Erfindung kann wahlweise auch noch dadurch weitergebildet sein, daß

a) der teildehydratisierte Kanemit an seiner Oberfläche bis zu 31 Gewichts% Natriumpercarbonat adsorbiert enthält;
b) der teildehydratisierte Kanemit mit an seiner Oberfläche adsorbiertem Natriumpercarbonat hergestellt worden ist durch

aa) mindestens teilweises Umsetzen eines im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehenden Natriumsilikates mit Kohlendioxid und Wasser unter ständigem Umwälzen, wobei sich ein Kanemit/Natriumhydrogencarbonat-Gemisch bildete,

bb) Inberührungbringen des Kanemit/Natriumhydrogencarbonat-Gemisches und weiteren, im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehenden Natriumsilikates unter ständigem Umwälzen mit zerstäubtem Wasser, wobei sich ein Kanemit/Natriumcarbonat-Gemisch bildete,

cc) Zusetzen von Wasserstoffperoxid zu dem Kanemit-Natriumcarbonat-Gemisch, wobei 0,015 bis 1,5 Mol Wasserstoffperoxid je Mol eingesetztem, im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat aufgewendet wurden und

dd) Trocknen des Produktes bei Temperaturen von 20 bis 150 °C.

Das erfindungsgemäße Waschmittel zeichnet sich durch gute Waschleistung und Lagerstabilität auf, wobei sich überraschenderweise herausgestellt hat, daß das erfindungsgemäße Waschmittel bei gleichem Aktivsauerstoff-Gehalt in der Waschflotte eine deutlich bessere Bleichwirkung zeigt als ein Waschmittel auf der Grundlage von Natriumpercarbonaten in Kombination mit Schichtsilikaten der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (mit $x = 1,9$ bis 4 ; $y = 0 - 20$; $M = \text{H, Na}$) und/oder Zeolith. Die überraschend gute Bleichwirkung rührt vermutlich von der besonderen Partikelstruktur des

Kanemit/NaPC her. Das in situ gebildete Natriumpercarbonat ist auf dem Kanemit in feinsten Verteilung adsorbiert, wobei die geringe Partikelgröße des adsorbierten Natriumpercarbonates eine besonders hohe Bleichgeschwindigkeit und Bleichausbeute mit sich bringt. Die dispergierende Wirkung des Kanemits im Kanemit/NaPC-System ist von entscheidender Bedeutung für die Herabsetzung des mechanischen Verlustes in der Waschmaschine, wobei mit mechanischem Verlust hier der Anteil von schlecht löslichen oder schweren Bleichmitteleilchen bezeichnet wird, die auf den Boden der Waschmaschine absinken oder in ihren Abpumpanschlüssen liegenbleiben und daher zum aktiven Waschprozeß nicht beitragen.

Das Waschmittel gemäß der Erfindung zeigt außerdem eine überraschend niedrige Inkrustierungsneigung.

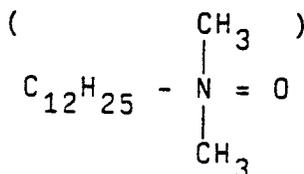
Die gute Fließfähigkeit des Waschmittels gemäß der Erfindung auch nach harten Lagerbedingungen stellt einen weiteren Vorteil dar, wobei offensichtlich die feine Verteilung des Natriumpercarbonates auf den Kanemit-Partikeln ein Verwachsen der Natriumpercarbonat-Partikel und damit eine Verbackung während der Lagerung verhindert.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann anionische Tenside ("Anionics") und/oder nichtionische Tenside ("Nonionics") enthalten.

Zu den Tensiden und Waschhilfsstoffen, welche im erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten sind, sei noch ausgeführt:

Unter anionischen Tensiden sind die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, wie Natrium- oder Kaliumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und Gemische davon zu verstehen. Weiterhin zählen dazu höhere alkylsubstituierte, aromatische Sulfonate, wie lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest (LAS), Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxylolsulfonate oder Alkylphenolsulfonate; Fettalkoholsulfate (R-CH₂-O-SO₃Na; R = C₁₁₋₁₇) oder Fettalkoholethersulfate, wie Alkyl-laurylsulfat oder Alkyl-hexadecylsulfat, Triethanolamin-laurylsulfat, Natrium- oder Kaliummoleylsulfat, Natrium- oder Kaliumsalze von mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Laurylsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sekundäre lineare Alkylsulfonate sowie α -Olefin-sulfonate mit einer Kettenlänge von 12 - 20 C-Atomen.

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 (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-ammonium)propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 10 C-Atome und der Alkylrest 1-3 C-Atome enthält.

Als Waschhilfsstoffe eignen sich anorganische Salze, organische Säuren und deren Salze sowie Komplexbildner.

Brauchbare anorganische Salze sind beispielsweise die Bicarbonate oder Carbonate der Alkalien, z.B. Soda. Zu den organischen Waschhilfsstoffen gehören 1 bis 7 C-Atome enthaltende Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren sowie deren Salze. Hierbei sind vor allem Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure, Sulfodicarbonsäuren, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure und Weinsäure sowie deren Salze hervorzuheben. Zu den Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure oder Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren.

Waschhilfsstoffe umfassen ferner Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure (z.B. Na₂SO₄), Borsäure, Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Aminoalkylphosphonsäure, Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Nitrilotrismethylenphosphonsäure.

Waschhilfsstoffe, die das Schmutztragevermögen von Waschflotten erhöhen, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke und Methylcellulose, Schaumregulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie optische Aufheller, Desinfizienzien und Enzyme, wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, ferner Duftstoffe, können ebenfalls Bestandteile sein.

Die Herstellung der in den folgenden Beispielen aufgeführten Waschmittel erfolgte nach dem Sprühnebelmischverfahren. Dabei kam ein Freifallmischer zur Anwendung, in welchem die festen pulverförmigen Bestandteile vorgemischt

EP 0 695 800 A2

wurden, während die flüssigen Bestandteile anschließend auf die trockene Vormischung aufgedüst wurden (vergl. "Seifen, Fette, Öle, Wachse", Band 99, Seiten 351 bis 357, 1973).

Die in der Tabelle (vergl. Seite 9) angegebenen Waschmittelformulierungen, in denen Wa I und Wa II Vergleichsformulierungen sind, während Wa III ein Waschmittel gemäß der Erfindung ist, wurden entsprechend den nachstehenden Bedingungen waschtechnisch geprüft:

Primärwaschwirkung (bleichbare Anschmutzungen)

Nur Hauptwaschgang (lochkartengesteuerte Haushaltswaschmaschine; Typ Miele TMT)

Aktivsauerstoff:	2,6 g/Waschgang
Wasserhärte:	18 °dH
Waschtemperatur:	60 °C
Testgewebe:	Angefärbte bzw. angeschmutzte Baumwolle

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

$$\% Rd = \% Rg - \% Ru$$

wobei

% Rd = % Remissionsdifferenz (Maß für Schmutzentfernung)

% Rg = % Remission des gewaschenen Testgewebes

% Ru = % Remission des ungewaschenen Testgewebes bedeuten.

Testgewebe	Wa I [% Rd]	Wa II [% Rd]	Wa III [% Rd]
Baumwolle mit Immedialschwarzanfärbung	9,8	10,0	10,5
Baumwolle mit Tee-Anschmutzung	15,8	16,5	18,1
Baumwolle mit Curry-Anschmutzung	11,6	13,0	15,2
Baumwolle mit Rote Bete-Anschmutzung	6,9	8,2	10,1

Sekundärwaschwirkung (Inkrustierung)

Hauptwaschgang:	25 Waschzyklen
Wasserhärte:	18 °dH
Waschtemperatur:	60 °C
Testgewebe:	WFK Baumwolle WFK Polyester/Baumwolle 2:1 (WFK = Wäschereiforschung Krefeld, DE)

EP 0 695 800 A2

Die Gewebeablagerungen (Inkrustierungen) wurden in Form der durchschnittlichen anorganischen Gewebeasche (Mittel aus 5 Testgeweben) als prozentualer Glührückstand bei 800 °C bestimmt.

Testgewebe	Wa I [%]	Wa II [%]	Wa III [%]
WFK Baumwolle	3,8	3,2	2,8
WFK Polyester/Baumwolle 2:1	2,4	2,0	1,6

T a b e l l e
Waschmittel-Formulierungen

Inhaltsstoffe	Wa I [%]	Wa II [%]	Wa III [%]
Kanemit/NaPC	-	-	64,0
Kanemit	-	44,8	-
Natriumpercarbonat	-	19,2	-
Zeolith	23,7	-	-
Natriumperborat Monohydrat	11,6	-	-
Bleichmittel-Aktivator TAED	1,6	-	-
Polycarboxylate	2,2	-	-
Soda	8,2	-	-
Anionics	9,6	15,5	15,5
Nonionics	10,2	17,8	17,8
Enzyme	1,2	1,7	1,7
opt. Aufheller	0,2	0,3	0,3
Na-Sulfat, Parfüm etc.	auf 100 %	auf 100 %	auf 100 %
=====			
Dosierung	150 g	100 g	100 g

Das für das erfindungsgemäße Waschmittel Wa III verwendete Gemisch aus teilhydratisiertem Kanemit (70 Gew.-%) mit an seiner Oberfläche in feinsten Verteilung absorbiertem Natriumpercarbonat (30 Gew.-%) wurde nach dem Verfahren der DE-OS 42 23 546 erhalten. Hierzu wurde ein im wesentlichen aus δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendes Natriumsilikat in wäßriger Lösung bis zur Sättigung mit CO_2 versetzt und anschließend H_2O_2 zugesetzt. Die Mengen der einzelnen Komponenten waren zuvor auf die oben beschriebene, gewünschte Zusammensetzung berechnet worden.

Das erhaltene Produkt wurde anschließend, wie vorstehend auf Seite 6 beschrieben, in das Waschmittel eingearbeitet.

Patentansprüche

5

1. Waschmittel, bestehend aus
10 bis 80 Gewichts% teildehydratisiertem Kanemit mit an seiner Oberfläche in feinsten Verteilung adsorbier-
tem Natriumpercarbonat (Kanemit/NaPC),
5 bis 40 Gewichts% mindestens eines Tensids,
0 bis 5 Gewichts% Enzyme,
0 bis 1 Gewichts% optische Aufheller
sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

10

15

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der teildehydratisierte Kanemit an seiner Oberfläche bis zu 31 Gewichts% Natriumpercarbonat adsorbiert enthält.

20

3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der teildehydratisierte Kanemit mit an seiner Oberfläche adsorbiertem Natriumpercarbonat hergestellt worden ist durch

25

aa) mindestens teilweises Umsetzen eines im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehenden Natriumsilikates mit Kohlendioxid und Wasser unter ständigem Umwälzen, wobei sich ein Kanemit/Natriumhydrogencarbonat-Gemisch bildete,

bb) Inberührungbringen des Kanemit/Natriumhydrogencarbonat-Gemisches und weiteren, im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehenden Natriumsilikates unter ständigem Umwälzen mit zerstäubtem Wasser, wobei sich ein Kanemit/Natriumcarbonat-Gemisch bildete,

cc) Zusetzen von Wasserstoffperoxid zu dem Kanemit/Natriumcarbonat-Gemisch, wobei 0,015 bis 1,5 Mol Wasserstoffperoxid je Mol eingesetztem, im wesentlichen aus $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bestehendem Natriumsilikat aufgewendet wurden und

dd) Trocknen des Produktes bei Temperaturen von 20 bis 150 °C.

30

35

40

45

50

55