



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 864 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 986/85

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C11D 3/39**

(22) Anmeldetag: 2. 4.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1991

(45) Ausgabetag: 10. 7.1992

(30) Priorität:

9. 4.1984 US 597949 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1 0030096

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
10022 NEW YORK (US).

(54) **IM WESENTLICHEN WASSERFREIES, FLÜSSIGES GROBWASCHMITTEL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

(57) Im wesentlichen wasserfreies, flüssiges Grobwaschmittel aus 10 bis 60 % Buildersalz, 2 bis 15 % Natriumperboratmonohydrat und 1 bis 8 % Tetraacetylenylendi-amin als Aktivator, wobei das Buildersalz Pentanatrium-tripolyphosphat umfaßt, alle Bestandteile zur Verringerung der Teilchengröße der Feststoffe auf weniger als etwa 10 Mikrometer zusammen vermahlen worden sind.

**AT 394 864 B**

Die Erfindung betrifft ein im wesentlichen wasserfreies flüssiges Grobwaschmittel enthaltend Teilchen aus festem Natriumperborat, Teilchen aus festem Aktivator für das Perborat und Teilchen aus festem Buildersalz, die alle in einem flüssigen nichtionischen Tensid dispergiert sind und in Teilchengrößen von weniger als 10 µm vorliegen.

5 Aufgabe der Erfindung ist es, höchst wirksame und beständige, bleichende, flüssige Grobwaschmittel auf Basis nichtionischer Tenside mit bleibender Bleichaktivität und Fließfähigkeit verfügbar zu machen.

Zur Lösung der Aufgabe wird ein Waschmittel der oben angeführten Art vorgeschlagen, das erfindungsgemäß 10 bis 60 % Buildersalz, 2 bis 15 % Natriumperboratmonohydrat und 1 bis 8 % Tetraacetythyldiamin als

10 Aktivator enthält, wobei das Buildersalz Pentanatriumtripolyphosphat umfaßt. Beispielsweise sind alle festen Teilchen auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 10 µm oder sogar weniger, wie z. B. 1 µm, vermahlen. In dem vermahlenden Produkt sollen weniger als etwa 20 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 10 Gew.-%, der suspendierten Teilchen Durchmesser über 10 µm besitzen.

Es ist davon auszugehen, daß wenn man die Teilchengrößen durch Vermahlen verringert, frische reaktive Oberflächen freigelegt werden und die für Reaktionen verfügbare Oberfläche vergrößert wird. Auch bewirkt die 15 beim Vermahlen zu kleinen Teilchen involvierte Energie notwenigerweise örtliche Temperaturanstiege in dem vermahlenden Gemisch, auch wenn die Zerkleinerungsmühle gekühlt wird, beispielsweise durch Kühlwasser, das man während des Vermahlens durch einen Mantel der Mühle leitet. Trotzdem sind die Waschmittel der Erfindung stabil und zeigen nur ein sehr geringes, wenn überhaupt, Nachlassen der Bleichwirkung während des Vermahlens oder beim Lagern.

20 Es wird bevorzugt, daß während des Vermahlens der Anteil an Feststoffen ausreichend hoch ist (beispielsweise mindestens etwa 40 %, z. B. etwa 50 %), so daß die Feststoffteilchen in Kontakt miteinander stehen und durch das nicht-ionische flüssige Tensid nicht wesentlich voneinander abgeschirmt werden. Mühlen, die unter Anwendung von Mahlkugeln (Kugelmühlen) oder ähnlichen beweglichen mahlenden Elementen arbeiten, haben sehr gute Ergebnisse erzielt. So kann man laboratoriumsmäßig eine Reibmühle mit Steatitmahlkugeln mit einem 25 Durchmesser von 8 mm anwenden. Wenn ein größerer Maßstab erwünscht ist, kann eine kontinuierlich betriebene Mühle Verwendung finden, in der Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 1 oder 1,5 mm in einem sehr kleinen Zwischenraum zwischen einem Stator und einem mit einer verhältnismäßig hohen Geschwindigkeit laufenden Rotor arbeiten (z. B. eine Co-Ball-Mühle). Bei Anwendung einer solchen Mühle ist es erwünscht, das Gemisch aus nicht-ionischem Tensid und Feststoffen zuerst eine Mühle durchlaufen zu lassen, die nicht so fein vermahlt, z. B. eine Kolloidmühle, um die Teilchengröße auf weniger als 100 µm (z. B. auf etwa 40 µm) zu verringern, bevor auf einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser unter 10 µm in der kontinuierlichen Kugelmühle vermahlen oder zerkleinert wird.

Das feste Buildersalz umfaßt Pentanatriumtripolyphosphat (TPP). Anstelle eines Teils des Pentanatriumtripolyphosphats können ein oder mehrere andere Buildersalze verwendet werden, wie die Pyrophosphate, wie Tetra- 35 natriumpyrophosphat, Metaphosphate, Alkalimetallcarbonate, -bicharbonate oder -silikate, oder organische Builder, wie die Polycarboxylate.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, wobei alle Mengenangaben, wenn nicht anders erwähnt, gewichtsbezogen sind.

#### 40 Beispiel 1

Die folgenden Zusammensetzungen A und B wurden jeweils 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur in einer Wieneroto W-1.S Reibmühle mit Steatitkugeln eines Durchmessers von 8 mm vermahlen, wobei man eine flüssige Suspension erhielt, in der die Teilchengrößen des vermahlenden Materials in jedem Fall unter etwa 10 µm lagen.

45

#### Mengen

	<u>A</u>	<u>B</u>
50 Nicht-ionisches Tensid	35	32.57
Tensidsäure (in eine Säure übergeführtes nicht-ionisches Tensid)	6	16
TPP	30	30
55 Natriumsalz von Ethylendiamintetra-methylenphosphonsäure (EDITEMPA)	1,5	1,5
Copolymer von Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid, vollständig in Salzform (Sokalan CP5)	4	4
60 Natriumcarbonat	2,5	2,5

Fortsetzung Beispiel 1:	A	B
Natriumperboratmonohydrat ( $\text{NaBO}_3\text{H}_2\text{O}$ )	4,5	--
5 Natriumperborattetrahydrat	--	6,93
Tetraacetylenhydriamin (TAED)	5	5
10 Optische Aufheller vom Stilben-4-Typ	0,5	0,5
Enzymaufschlammung (Protease, aufgeschlammte in nicht-ionischem Tensid)	1	1

15 Jede Zusammensetzung enthielt 0,72 % aktiven  $\text{O}_2$ , und der Gehalt der Bestandteile an nicht gebundenem Wasser war geringer als 1 %. Nach 48-stündigem Altern bei 35 °C war die Zusammensetzung A noch flüssig, wogegen die Zusammensetzung B im wesentlichen fest geworden war (ihre Fließspannung war auf über 20 Pascal gestiegen). Nach 5 Tagen Alterung bei 35 °C ergab die Bestimmung der verfügbaren Peressigsäure, daß der Effektivitätsverlust von TAED beim Vermahlen und Altern bei Zusammensetzung A 7 % und bei Zusammen-

20 setzung B 45 % betrug.  
Das in diesem Beispiel angewandte nicht-ionische Tensid bestand aus einem Gemisch gleicher Teile von:  
(a) einem verhältnismäßig wasserlöslichen nicht-ionischen Tensid, das beim Vermischen mit Wasser bei 25 °C ein Gel bildet, nämlich ein  $\text{C}_{13-15}$ -Alkanol, das unter Einführung von 10 Ethylenoxid- und 5 Propylenoxid-Einheiten pro Alkanol-Einheit alkoxyliert war, und

25 (b) einem weniger wasserlöslichen nicht-ionischen Tensid, nämlich einem  $\text{C}_{13-15}$ -Alkanol, das mit 4 Ethylenoxid und 7 Propylenoxid-Einheiten pro Alkanol-Einheit alkoxyliert war.

Das in eine Säure überführte nicht-ionische Tensid bzw. die Tensidsäure ist ein Halbesther der Bernsteinsäure mit einem nicht-ionischen Tensid, insbesondere einem  $\text{C}_{12-15}$ -Alkanol, das mit etwa 5 Ethylenoxid-Einheiten pro Alkanolmolekül ethoxyliert ist. Dieser Halbesther kann durch Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid und dem nicht-ionischen Tensid bei erhöhter Temperatur (z. B. 60 °C), vorzugsweise in Anwesenheit einer geringen Menge an Katalysator, wie z. B. Pyridin, hergestellt werden. Das erhaltene, eine endständige Säuregruppe aufweisende Produkt wirkt in den erfindungsgemäßen Waschmitteln als Antigelmittel. Es verringert die Temperatur, bei der das nicht-ionische Tensid ein Gel mit kaltem Wasser bildet, und unterstützt dadurch die Verteilbarkeit der Waschmittel beim Betrieb automatischer Haushaltswaschmaschinen bei winterlichen Temperaturen. Für diesen Zweck können auch andere in dem nicht-ionischen Tensid lösliche Carbonsäurederivate verwendet werden.

35 Das TPP ist ein Gemisch von wasserfreiem TPP und einer geringen Menge von TPP Hexahydrat, derart, daß der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser etwa 3 % beträgt, was etwa einem  $\text{H}_2\text{O}$  pro Pentanatriumtripolyphosphatmolekül entspricht. Ein solches TPP kann durch Behandeln von wasserfreiem TPP mit einer begrenzten Menge an Wasser hergestellt werden. Die Anwesenheit des Hexahydrats verlangsamt die große Geschwindigkeit der Lösung des TPP in dem Waschbad und verhindert ein Zusammenbacken. Ein geeignetes TPP wird unter dem Namen Thermphos NW verkauft, die Teilchengröße dieses TPP liegt in der Gegend von 400 Mikron, sein Gehalt an Phase I beträgt etwa 60 %.

Zur Herstellung des Gemischs vor dem Vermahlen ist es bevorzugt, die festen Bestandteile dem nicht-ionischen Tensid zuzusetzen, wobei das TPP als letzter Bestandteil zugegeben wird.

45 Das Gemisch läßt sich leicht mit kaltem Wasser in der automatischen Waschmaschine verteilen. Sein spezifisches Gewicht ist etwa 1,25. Es gewährleistet hervorragende Waschergebnisse bei Anwendung in einer Menge von etwa 100 g pro Waschkübel (gegenüber 170 g pro Waschkübel bei üblichen pulverförmigen Grobwaschmitteln) in üblichen europäischen Haushaltswaschmaschinen (die mit etwa 20 Liter Wasser im Waschbad arbeiten), wobei das Wasser während des Waschens auf etwa 60 °C erwärmt wird.

#### 50 Beispiel 2

Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt und vermahlen wie in Beispiel 1, ausgehend von den folgenden Bestandteilen in den angegebenen Mengen:

55 Nicht-ionisches Tensid	40,8
TPP	49,8
Ethylenamintetraessigsäure	1,2
TAED	4,5
Natriumperboratmonohydrat	3,6
60 Hydroxylaminsulfat	0,1

Die Wirkung des Hydroxylaminsulfats besteht in der Verhinderung der unerwünschten Wirkung des in verschmutzten Textilien anwesenden Enzyms Katalase, die Bleichwirkung zu verringern.

Bekanntlich zeichnen sich die nicht-ionischen Tenside durch die Anwesenheit einer organischen hydrophoben und einer organischen hydrophilen Gruppe aus. Sie werden meist durch Kondensation einer organischen aliphatischen oder alkylaromatischen hydrophoben Verbindung mit Ethylenoxid als hydrophiler Komponente hergestellt. Praktisch kann jede hydrophobe Verbindung, die eine Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder Aminogruppe mit einem freien Wasserstoff am Stickstoff besitzt, mit Ethylenoxid oder dessen Polyhydratationsprodukt, Polyethylenglykol, unter Bildung eines nicht-ionischen Tensids kondensiert werden. Die Länge der hydrophilen oder Polyoxyethylenkette kann leicht so eingestellt werden, daß das erwünschte Gleichgewicht zwischen den hydrophoben und hydrophilen Gruppen erzielt wird. Typische geeignete nichtionische Tenside sind in den US-PS 4 316 812 und 3 630 929 beschrieben sowie von Kirk-Othmer in "Encyclopedia of Chemical Technology", 3. Ausgabe, Band 22 (1983) Seiten 360-379.

Der Aktivator und die Persauerstoffverbindung wirken im allgemeinen aufeinander ein und bilden ein Peroxysäurebleichmittel in dem Waschwasser. Es ist bevorzugt, ein Sequestrierungsmittel mit hohem Komplexbindungsvermögen einzubauen, um jegliche unerwünschte Reaktion zwischen einer solchen Peroxysäure und Wasserstoffperoxid in der Waschlösung in Anwesenheit von Metallionen zu verhindern. Ein solches Sequestrierungsmittel ist eine organische Verbindung, die zur Bildung eines Komplexes mit  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen befähigt ist, wobei die Stabilitätskonstante ( $\text{pg}$ ) der Komplexbildung gleich oder größer als 6 bei 25 °C in Wasser einer Ionenstärke von 0,1 Mol/Liter ist und wobei  $\text{pK}$  wie üblich durch die Formel  $\text{pK} = -\log K$  definiert ist, worin  $K$  die Gleichgewichtskonstante ist. So sind z. B. die  $\text{pK}$ -Werte für die Komplexbildung des Kupferions mit NTA bzw. EDTA bei den angegebenen Bedingungen 12,7 bzw. 18,8. Geeignete Sequestrierungsmittel sind beispielsweise die Natriumsalze von Nitrilotriessigsäure (NTA); Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA); Diethylentriaminpentaessigsäure (DETPA); Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP); und Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTEMPA).

Andere Bestandteile, die in die Waschmittel eingebaut werden können, sind Enzyme (z. B. Proteasen, Amylasen oder Lipasen oder Mischungen derselben), optische Aufheller, Mittel zum Verhindern der Wiederausfällung (z. B. Natriumcarboxymethylcellulose), färbende Substanzen (z. B. Pigmente oder Farbstoffe) etc.

Das Waschmittel kann auch ein anorganisches unlösliches Verdickungsmittel oder Dispersionsmittel mit sehr großer Oberfläche enthalten, wie feinteilige Kieselsäure oder Siliciumdioxid extrem kleiner Teilchengröße (beispielsweise mit einem Durchmesser von 5 bis 100 Millimikron, das unter dem Namen Aerosil verkauft wird) oder die anderen sehr voluminösen anorganischen Trägersubstanzen wie sie in US-PS 3 630 929 beschrieben sind, und zwar in Mengen von 0,1 bis 10 %, beispielsweise 1 bis 5 %. Es wird jedoch bevorzugt, daß die Waschmittel im wesentlichen frei sind von solchen Verbindungen und anderen Silikaten, da gefunden wurde, daß beispielsweise Siliciumdioxid und Silikate eine unerwünschte Zersetzung der Peroxysäure begünstigen, die in dem Waschbad gebildet ist.

Typische Mengenverhältnisse der Bestandteile in den erfindungsgemäßen Waschmitteln sind wie folgt:

Suspendierter Builder, etwa 10 bis 60 %, beispielsweise etwa 20 bis 50 %, z. B. etwa 25 bis 40 %.

Flüssige Phase, enthaltend nicht-ionisches Tensid (und gegebenenfalls gelöstes Carbonsäurematerial), etwa 30 bis 70 %, beispielsweise etwa 40 bis 60 %; diese Phase kann auch ein Verdünnungsmittel, wie ein Glykol enthalten, beispielsweise Polyethylenglykol (z. B. "PEG 400") oder Hexylenglykol.

Ein Carbonsäure-Antigelmittel, etwa 0,01 bis 1 Teil pro Teil des nicht-ionischen Tensids, beispielsweise etwa 0,05 bis 0,6 Teile, z. B. etwa 0,2 bis 0,5 Teile.

Natriumperboratmonohydrat, etwa 2 bis 15 %, beispielsweise etwa 4 bis 10 %.

Aktivator, etwa 1 bis 8 %, beispielsweise 3 bis 6 %.

Der Gehalt des Waschmittels an nicht gebundener Feuchtigkeit soll geringer sein als etwa 2 %, vorzugsweise unter etwa 1 %, z. B. etwa 1/2 % oder weniger.

Obwohl es höchst zweckmäßig und wirksam ist, alle festen Bestandteile zusammen zu vermahlen, ist es gemäß der Erfindung auch möglich, separate Suspensionen der einzelnen Bestandteile oder Gruppen von Bestandteilen zu vermahlen und diese nach dem Vermahlen miteinander zu kombinieren.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Im wesentlichen wasserfreies, flüssiges Grobwaschmittel, enthaltend Teilchen aus festem Natriumperborat, Teilchen aus festem Aktivator für das Perborat und Teilchen aus festem Buildersalz, die alle in einem flüssigen nichtionischen Tensid dispergiert sind und in Teilchengrößen von weniger als 10  $\mu\text{m}$  vorliegen, dadurch ge-

AT 394 864 B

**kennzeichnet, daß es 10 bis 60 % Buildersalz, 2 bis 15 % Natriumperboratmonohydrat und 1 bis 8 % Tetraacetylenylendiamin als Aktivator enthält, wobei das Buildersalz Pentanatriumtripolyphosphat umfaßt.**

- 5    2. Grobwaschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Buildersalz 25 bis 40 % ausmacht.**
3. Grobwaschmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen frei von Kieselsäure oder Silikaten ist.**
- 10  4. Verfahren zur Herstellung eines Grobwaschmittels nach 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, daß eine Suspension der Feststoffe in der Flüssigkeit vermahlen wird, wobei die Feststoffe vor diesem Vermahlen Teilchengrößen von mindestens 40 µm besitzen.**