

CH 677 930 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 677 930 A5**

⑰

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.⁵: C 11 D 3/02
C 11 D 3/37
C 11 D 3/395
A 47 L 15/00

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 3525/88</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 22.09.1988</p> <p>㉓ Priorität(en): 23.09.1987 US 099968</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.07.1991</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1991</p>	<p>⑦③ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Dixit, Nagaraj S., Kendall Park/NJ (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
--	---

⑤④ **Wässrige, keinen oder wenig Phosphor enthaltende Spülmittelzusammensetzung.**

⑤⑦ Die wässrige, wenig oder keinen Phosphor enthaltende Spülmittelzusammensetzung enthält Wasser, ein gegen Chlorbleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares organisches Tensid, ein Alkalimetallsilikat, ein Chlorbleichmittel und einen Reinigungsbuilder. Der Reinigungsmittelbuilder ist eine Mischung aus einem Alumosilikatzeolith und einem Carboxylgruppen enthaltenden, wasserlöslichen, gegen Bleichmittel stabilen Polymer oder dessen Salzen.

Die Zusammensetzung eignet sich für Geschirrspülautomaten. Die Zusammensetzungen, die organischen, kolloidbildenden Ton und aliphatische Fettsäure oder deren Salze umfassen, sind viskoelastisch und physikalisch stabil gegen Phasentrennung.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige, wenig oder keinen Phosphor enthaltende Spülmittelzusammensetzung, die Wasser, gegen Chlorbleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares organisches Tensid, Alkalimetallsilikat, Chlorbleichmittel und Reinigungsmittelbuilder enthält. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung ist besonders für Geschirrspülautomaten geeignet. Insbesondere betrifft die Erfindung solche Zusammensetzungen, die keine Phosphatbuilder enthalten, aber die ein vergleichbares oder besseres Spülverhalten als ähnliche Phosphor enthaltende flüssige Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen zeigen.

Ebenfalls betrifft die Erfindung ein gewerbliches Verfahren zum Spülen von schmutzigem Geschirr in einem Geschirrspülautomaten.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung weist viskoelastische Eigenschaften, eine verbesserte chemische und physikalische Stabilität sowie ein verbessertes Spülverhalten trotz der Abwesenheit von Phosphatbuildersalzen auf. Sie ist im Waschmedium rasch dispergierbar, um eine wirksame Reinigung von Geschirr, Glas, Porzellan und dergleichen zu ermöglichen.

Die im Handel erhältlichen Haushaltsgeschirrspülmaschinen-Spülmittel in Pulverform haben verschiedene Nachteile, z.B. nicht gleichförmige Zusammensetzung; kostenintensive Massnahmen, die zu ihrer Herstellung erforderlich sind; eine Neigung zum Zusammenbacken bei Lagerung unter erhöhter Luftfeuchtigkeit, was zur Bildung von Klumpen führt, die schwer zu dispergieren sind; Staubigkeit, eine Quelle von besonderer Reizwirkung für Verbraucher, die unter Allergien leiden; und eine Neigung zum Zusammenbacken in dem Abgabefach der Spülmaschine. Flüssige Formen dieser Zusammensetzungen können jedoch im allgemeinen aufgrund hoher Schaumbildung, unakzeptabel niedriger Viskositäten und übermässig hoher Alkalinität nicht in automatischen Spülmaschinen verwendet werden.

Neuere Forschung und Entwicklung hat sich auf die «Gel-» oder «thixotrope Form» solcher Zusammensetzungen konzentriert, beispielsweise auf Putzmittel und Automatengeschirrspülprodukte, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie thixotrope Flüssigkeiten oder Pasten sind. Die so geschaffenen Geschirrspülprodukte sind vor allem deshalb nicht einwandfrei, weil sie ungenügend viskos sind, um in dem Abgabefach der Spülmaschine «verankert» zu bleiben, und daneben führen sie zu fleckigen Rückständen auf dem Geschirr, dem Glas, dem Porzellan und dergleichen.

Vor allem im Hinblick auf Zusammensetzungen zur Verwendung in Heimgeschirrspülmaschinen hat es sich bislang als problematisch erwiesen, Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen in Gelform zu schaffen, die befriedigende Abgabestabilität und Reinigungseigenschaften haben. Für gute Wirkung bei der Verwendung wird im allgemeinen empfohlen, dass das Automatengeschirrspülmittel, das im folgenden als ADD (automatic dishwashing detergent) bezeichnet wird, enthalten soll: (1) Natriumtripolyphosphat (NaTPP), um wasserhärtende Mineralien weich zu machen oder festzuhalten und um Schmutz zu emulgieren und/oder zu peptisieren; (2) Natriumsilikat, um die für wirksames Spülen erforderliche Alkalinität zu liefern und um Schutz für den Glanz und die Struktur von feinem Porzellan zu geben; (3) Natriumcarbonat, das im allgemeinen als fakultativ angesehen wird, um die Alkalinität zu erhöhen; (4) ein Chlor freisetzendes Mittel, um bei der Entfernung von Schmutzflecken zu helfen, die zu Wasserflecken führen; und (5) Entschäumer/Tensid, um den Schaum zu vermindern, wodurch die Maschinenwirksamkeit erhöht und die erforderliche Spülwirkung geliefert wird. Vergleiche zum Beispiel: SDA Detergents in Depth, «Formulations Aspects of Machine Dishwashing», Thomas Oberle (1974). Spülmittel, die den vorstehend beschriebenen Zusammensetzungen ungefähr entsprechen, sind meistens Flüssigkeiten oder Pulver. Die Kombination dieser Bestandteile in verdickter Form, die zur Verwendung in Heimgeschirrspülmaschinen brauchbar ist, hat sich als schwierig erwiesen. Im allgemeinen wird bei diesen Zusammensetzungen das Hypochloritbleichmittel weggelassen, weil es dazu neigt, mit den anderen chemisch aktiven Bestandteilen, insbesondere dem Tensid, zu reagieren, wodurch das Festhalte- oder Verdickungsmittel abgebaut und seine Wirksamkeit nachteilig beeinflusst wird.

In der US-PS 4 115 308 sind thixotrope Automatengeschirrspülpasten beschrieben, die ein Festhaltemittel, z.B. CMC, synthetische Tone oder dergleichen, anorganische Salze einschliesslich Silikaten, Phosphate und Polyphosphate, eine kleine Menge Tensid und eine Schaumbremse enthalten. Ein Bleichmittel ist nicht beschrieben. Andererseits ist aus der US-PS 3 684 722 eine Alkalimetallhypochlorit-Bleich- und Reinigungsmittelzusammensetzung bekannt, die mit Mischungen aus C₈-C₁₈-Alkalimetallseifen und Hydrotropen, wie Aminoxid und Betainen verdickt ist.

Es sind Tests beschrieben die zeigen, dass verschiedene Klassen von organischen Polymerverdickern entweder instabil waren oder aus anderen Gründen nicht in der Lage waren, eine angemessene Verdickung herbeizuführen, oder zum Verlust des verfügbaren Chlors führten. Es wurde gefunden, dass Polyacrylate während einiger Wochen bei Raumtemperatur Verdickung lieferten, sich aber dann zersetzten.

In der US-PS 3 985 668 sind scheuernde Putzmittel von gelähnlicher Konsistenz beschrieben, die enthalten: (1) ein Festhaltemittel, vorzugsweise Ton des smectischen und des Attapulgittyps; (2) ein Scheuermittel, z.B. Siliciumdioxidsand oder Perlit; und (3) Füllstoff, der pulverförmige Polymere niedriger Dichte, expandierten Perlit und dergleichen umfasst, der ein Tragvermögen und somit eine stabilisierende Wirkung auf die Zusammensetzung zusätzlich dazu hat, dass er als volumenbildendes Mittel dient, wodurch er an die Stelle von Wasser tritt, das ansonsten aufgrund von Auslaufen und Phasendestabilisie-

5 rung für die Bildung einer unerwünschten überstehenden Schicht verfügbar wäre. Zu fakultativen Bestandteilen gehören Hypochloritbleichmittel, bleichstabiles Tensid und Puffer, z.B. Silikate, Carbonate und Monophosphate. Builder, wie NaTPP können als weitere fakultative Bestandteile zugesetzt werden, um die Builderfunktion zu liefern oder zu unterstützen, die nicht von dem Puffer bereitgestellt wird, wobei die Menge an dem Builder gemäss dem Patent 5% der gesamten Zusammensetzung nicht übersteigen soll. Die Aufrechterhaltung des gewünschten pH-Werts von (grösser als) 10 wird durch die Puffer/Builder-Bestandteile erzielt. Es wird gesagt, dass ein hoher pH-Wert die Zersetzung des Chlorbleichmittels und unerwünschte Wechselwirkung zwischen Tensid und Bleichmittel auf ein Minimum reduziert. Es ist angegeben, dass das NaTPP auf 5 Gew.-% beschränkt ist, wenn es vorhanden ist. Eine Schaumbremse ist nicht beschrieben.

10 Aus den britischen Patentanmeldungen 2 116 199A und 2 140 450A sind flüssige ADD (LADD)-Zusammensetzungen bekannt, die wünschenswerte Eigenschaften haben, die man als thixotrope, gelartige Struktur charakterisieren kann und die verschiedene Bestandteile enthalten, die für gute Reinigungswirkungen in einem Geschirrspülautomaten erforderlich sind. Die normalerweise gelähnliche, wässrige, Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzung mit thixotropen Eigenschaften umfasst die folgenden Bestandteile:

- (a) 5 bis 35 Gew.-% Alkalimetalltripolyphosphat;
- (b) 2,5 bis 20 Gew.-% Natriumsilikat;
- (c) 0 bis 9 Gew.-% Alkalimetallcarbonat;
- (d) 0,1 bis 5 Gew.-% gegen Chlorbleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares, organisches, reinigungsaktives Material;
- (e) 0 bis 5 Gew.-% gegen Chlorbleichmittel stabilen Schaumverminderer;
- (f) eine Chlorbleichmittelverbindung in einer Menge, die etwa 0,2 bis 4 Gew.-% verfügbares Chlor bereitstellt;
- (g) einen thixotropen Verdicker in einer Menge, die ausreicht, um der Zusammensetzung einen Thixotropiewert von etwa 2,5 bis 10 zu verleihen;
- (h) das erforderliche Natriumhydroxid, um den pH einzustellen; und
- (i) Wasser.

30 Die so formulierten LADD-Zusammensetzungen sind wenig schäumend; sie lösen sich rasch im Spülmedium und wirken am besten bei alkalischen pH-Werten. Die Zusammensetzungen haben normalerweise Gelkonsistenz, d.h. sie sind hochviskos; sie sind ein opakes, gelähnliches Material mit Bingham-plastischem Charakter und demgemäss hohen Fließwerten.

35 Es ist daher eine bestimmte Scherkraft erforderlich, um das Fließen einzuleiten oder zu erhöhen, wie sie in dem Bewegung ausgesetzten Abgabebehälter eines Geschirrspülautomaten im Betrieb erhalten wird. Unter diesen Bedingungen wird die Zusammensetzung rasch verflüssigt und leicht dispergiert. Wenn die Scherkraft aufgehoben wird, dann kehrt die flüssige Zusammensetzung rasch in einen hochviskosen, Bingham-plastischen Zustand zurück, der ihrer früheren Konsistenz sehr nahe kommt.

40 In der US-PS 4 511 487 mit Datum vom 16. April 1985 wird eine wenig schäumende Spülmittelpaste für Spülmaschinen beschrieben. Das thixotrope Spülmittel hat eine Viskosität von mindestens 30 Pa.s bei 20°C gemäss Bestimmung mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Spindelgeschwindigkeit von 5 Umdrehungen pro Minute. Die Zusammensetzung basiert auf einer Mischung aus feinzerteiltem hydratisiertem Natriumtripolyphosphat und hydratisiertem Natriummetasilikat, einer aktiven Chlorverbindung und einem Verdickungsmittel, das ein blättriges Silikat des Hectorittyps ist. Geringe Menge an nicht-ionischen Tensiden und Alkalimetallcarbonaten und/oder -hydroxiden können auch verwendet werden.

45 Kürzlich sind verschiedene Modifikationen und Verbesserungen der flüssigen Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen der britischen Patentanmeldungen 2 116 199A und 2 140 450A entwickelt worden. Beispielsweise ist in der US-Anmeldung SN 816 835 eine wässrige, gelähnliche, thixotrope, tonfreie und polymerverdickerfreie, flüssige Reinigungsmittelzusammensetzung beschrieben, bei der eine Mono- oder Polycarbonsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet wird, um physikalische Stabilität und thixotrope Eigenschaften zu verleihen.

50 Gemäss der US-Anmeldung SN 903 924 wird die physikalische Stabilität einer auf Ton basierenden thixotropen, flüssigen, Builder enthaltenden Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzung durch Zugabe von kleinen Mengen, beispielsweise etwa 0,02 bis 1 Gew.-% eines mehrwertigen Salzes einer langkettigen Fettsäure, wie Aluminiumstearat, verbessert.

Die Mehrheit dieser beschriebenen und im Handel erhältlichen flüssigen Automatengeschirrspülmittel und ähnlicher Zusammensetzungen ist von Phosphatbuildersalzen, wie Natriumtripolyphosphat abhängig, um die Reinigungswirkung zu erhöhen. Zwar sind Phosphatbuildersalze für diesen Zweck äusserst wirksam, aber ihre Verwendung hat einen Hauptnachteil: Sie schädigen generell das Leben im Wasser und Wasserläufe. Daher haben viele Gesetzgeber bereits ein generelles Verbot für phosphathaltige Wasch- und Reinigungsmittel ausgesprochen, oder sie ziehen es in Betracht.

65 Zwar sind viele Versuche unternommen worden, um alternative Builder zu schaffen, und viele derartige anorganische und organische Nicht-Phosphatreinigungsbuildersalze sind bekannt, aber nur sehr wenige sind in der Lage, in der Praxis ähnlich günstige Reinigungswirkungen wie Phosphatbuilder zu ge-

währleisten. Weiterhin ist die Auswahl geeigneter Builder zusätzlich durch das Medium der in Betracht stehenden bleichmittelhaltigen, wässrigen Zusammensetzungen erschwert, weil der alternative Builder mit Chlorbleichmittel verträglich sein muss.

5 Zusätzlich zu seiner Funktion als Reinigungsmittelbuilder erfüllt der anorganische Alkalimetallphosphatsalzbuilder eine wichtige Funktion dadurch, dass er zu den rheologischen Eigenschaften der verdickten, thixotropen, gelähnlichen, flüssigen, wässrigen Reinigungsmittelzusammensetzung beiträgt, wie sie vorstehend unter Bezug auf die britischen Patentanmeldungen 2 116 199A und 2 140 450A beschrieben wurde. Der Ersatz des Phosphatbuilders durch einen Nicht-Phosphatbuilder erwies sich demgemäss nicht als leichte Aufgabe, weil so viele verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden müssen, wenn die multifunktionellen Aufgaben des Phosphatbuilders erfüllt werden sollen.

10 Demgemäss ist es die Hauptaufgabe der Erfindung, wässrige, bleichmittelhaltige Spülmittelzusammensetzungen zu schaffen, durch welche die Verwendung von Phosphatbuildern vermieden wird und die keine oder nur umweltverträgliche Mengen an Phosphor aus anderen Quellen enthalten.

15 Aufgabe der Erfindung ist es auch, wenig oder kein Phosphat enthaltende, verdickte, flüssige ADD-Zusammensetzungen mit verbesserter physikalischer Stabilität und verbesserten rheologischen Eigenschaften zu schaffen.

Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, verdickte, wässrige ADD-Zusammensetzungen zu schaffen, die keine oder niedrige Phosphorgehalte aufweisen, wobei das Spülverhalten, insbesondere geringe Flecken- und Schleierbildung, nicht nachteilig beeinflusst oder verbessert werden soll.

20 Die Aufgabe wird gelöst durch eine wässrige, keinen oder wenig Phosphor enthaltende Spülmittelzusammensetzung, die Wasser, ein gegenüber Chlorbleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares, organisches Tensid, ein Chlorbleichmittel, eine Alkalimetallsilikat und einen Reinigungsmittelbuilder umfasst, wobei der Reinigungsmittelbuilder eine Mischung aus Alumosilikatzeolith und einem Carboxylgruppen enthaltenden, gegen Bleichmittel stabilen, wasserlöslichen Polymer oder dessen Salz umfasst. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine verdickte, viskoelastische, flüssige Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzung, die frei von Phosphatbuildersalzen ist und keine oder nur geringe Mengen Phosphor enthält, und die wirksam das Absetzen von wasserunlöslichen, suspendierten Teilchen, wie den Alumosilikatzeolithbuilder, Bleichmittelteilchen usw. verhindert. Die Zusammensetzung kann Ton oder andere Verdicker sowie andere Stabilisierungsmittel und weitere konventionelle ADD-Additive umfassen.

30 Die Erfindung betrifft vorzugsweise eine gelähnliche, wässrige Automatenpülmittel-Zusammensetzung mit viskoelastischen Eigenschaften, die

- (a) 5 bis 35 Gew.-% Alumosilikatzeolith,
- 35 (b) 25 bis 40 Gew.-% Natriumsilikat,
- (c) 0 bis 9 Gew.-% Alkalimetallcarbonat,
- (d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines gegenüber Chlorbleichmittel stabilen, in Wasser dispergierbaren, organischen, reinigungsaktiven Materials,
- (e) 0 bis 5 Gew.-% einer gegenüber Chlorbleichmittel stabilen Schaumbremse,
- 40 (f) ein Chlorbleichmittel in einer Menge, um 0,2 bis 4 Gew.-% verfügbares Chlor zu gewährleisten,
- (g) 0 bis 0,5 Gew.-% einer langkettigen Fettsäure oder deren Salze,
- (h) 0 bis 5 Gew.-% eines anorganischen, kolloidbildenden Tonverdickers,
- (i) 0 bis 8 Gew.-% Natriumhydroxid
- (j) 0,5 bis 10 Gew.-% eines gegen Bleichmittel stabilen, wasserlöslichen Carboxylgruppen enthaltenden
- 45 Polyvers oder dessen Salze und
- (k) Wasser umfasst.

Die Erfindung betrifft auch ein gewerbliches Verfahren zum Geschirrspülen in einer automatischen Geschirrspülmaschine mit einem Spülwasser, das eine wirksame Menge der vorstehend beschriebenen flüssigen Automatengeschirrspülmittel (LADD)-Zusammensetzung enthält. Die LADD-Zusammensetzung kann leicht in den Freigabebehälter der automatischen Geschirrspülmaschine gegossen werden und sie ist hinreichend viskos, um mit Sicherheit in dem Freigabebehälter zu bleiben, bis Scherkräfte auf sie ausgeübt werden, etwa durch Wasserspritzer aus der Spülmaschine, worauf die Fließgrenze der Zusammensetzung überschritten wird und die Zusammensetzung fliesst.

55 Die Erfindung wird nun in grösserem Detail anhand von spezifischen Ausführungsformen beschrieben.

Angesichts der Sorgen über die Umwelt, die das Problem der Verschlammung von Seen, Flüssen und anderen Gewässern verursacht, welche auf die Einführung von Phosphor aus Wasch- und Reinigungsmitteln und anderen Produkten in die Gewässer zurückgeführt wird, ist mit Nachdruck gefordert worden, dass die Phosphate aus den Wasch- und Reinigungsmitteln entfernt werden.

60 Versuche, den Phosphatbuilder in thixotropen, flüssigen Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen zu ersetzen, die typischerweise 0 bis 3 Gew.-% Ton als Verdicker – im allgemeinen des smectischen, mit Wasser quellenden Typs, 10 bis 25 Gew.-% Alkalimetallsilikat, 0 bis 0,5 Gew.-% Fettsäurestabilisator, kleine Mengen Bleichmittel, gegen Bleichmittel stabiles Tensid, gegen Bleichmittel stabiles Antischaummittel, Natriumcarbonat, Ätznatron und dergleichen und etwa 20 bis 25 Gew.-% Alkali-

metallphosphatsalz als Reinigungsmittelbuilder umfassen, haben jedoch zum Verlust der thixotropen Eigenschaften und gewöhnlich zur Verschlechterung des Reinigungsverhaltens geführt. Zwar wurde der genaue Mechanismus der Veränderung der rheologischen Eigenschaften, die zum Verlust der Thixotropie führt, nicht umfassend ermittelt, aber es scheint so zu sein, dass es zumindest gewisse Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Phosphatbuilderteilchen und den anderen Bestandteilen der Formulierung, insbesondere dem Ton-Verdicker und dem Fettsäure- oder Fettsäuresalzstabilisator gibt und dass diese Wechselwirkungen dazu beitragen, den Fließwert und die plastische Viskosität der Zusammensetzung zu erhöhen.

Es wird von der überraschenden Tatsache ausgegangen, dass ähnliche rheologische Eigenschaften und physikalische Stabilität, d.h. Widerstandsfähigkeit gegen Phasentrennung, Absetzen usw., wie sie diese bekannten, Phosphatbuilder enthaltenden, flüssigen, wässrigen ADD-Zusammensetzungen haben, dadurch erzielt werden können, dass man der Zusammensetzung Alumosilikatzeolith als anorganischen, wasserunlöslichen Reinigungsmittelbuilder im Gemisch mit einem gegen Bleichmittel stabilen, wasserlöslichen, Carboxylgruppen enthaltenden Polymer als multifunktionellem rheologischen Mittel und Reinigungsmittel einverleibt und man die Menge an Alkalimetallsilikat vorzugsweise auf mehr als 25 Gew.-% erhöht. Gleichzeitig kann eine Verbesserung des Verhaltens hinsichtlich Fleckenbildung und Ablagerungen (d.h. weniger Flecken und verminderte Ablagerung) erzielt werden.

Zwar haben die erfindungsgemässen Zusammensetzungen keine thixotropen Eigenschaften, aber sie haben viskoelastische Eigenschaften und einen Fließwert (maximale Spannung in einer Kurve: Scherspannung über Schergeschwindigkeit) der ausreichend hoch ist, dass sie unter der von ihrem eigenen Gewicht ausgeübten Kraft, d.h. der Gravitationskraft nicht fließen. Daher können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ohne weiteres in den Abgabebehälter eines Geschirrspülautomaten geschüttet werden, und sie fließen nicht heraus, bis ausreichend hohe Scherkraft, etwa die Kraft von Wasserspritzern, die während des Spülmittelverteilungsvorgangs in den Behälter eindringen, angelegt wird.

Wenn physikalische Stabilität während ausgedehnter Zeitspannen von mehreren Wochen oder Monaten nicht gefordert ist, und wenn es nicht erforderlich ist, eine sehr verdickte Lösung zu schaffen, dann können die grossen Mengen Silikat, Ton-Verdicker und/oder Fettsäure- oder Fettsäuresalzstabilisator aus der Formulierung weggelassen werden, ohne dass die Reinigungswirkung nachteilig beeinflusst wird, die durch den Alumosilikat-Zeolith-BUILDER und das wasserlösliche, Carboxylgruppen (oder deren Salz) enthaltende, gegen Bleichmittel stabile Polymer gewährleistet wird.

Die einsetzbaren Builder sind wasserunlösliche Alumosilikate sowohl des kristallinen als auch des amorphen Typs. Verschiedene kristalline Zeolithen sind in dem britischen Patent 1 504 168, der US-PS 4 409 136 und den kanadischen Patenten 1 072 835 und 1 087 477 beschrieben, die hiermit im Umfang dieser Beschreibungen durch Bezugnahme zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht werden. Ein Beispiel für amorphe Zeolithen, die brauchbar sind, kann man in dem belgischen Patent 835 351 finden; auch dieses Patent wird durch Bezugnahme zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht. Die Zeolithe haben im allgemeinen die Formel

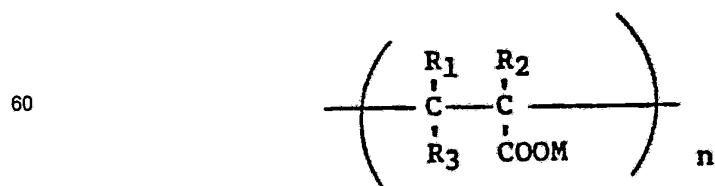


in der X 1 ist, y 0,8 bis 1,2 und vorzugsweise 1 ist, z 1,5 bis 3,5 oder grösser und vorzugsweise 2 bis 3 ist und w 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6 ist und M ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium ist. Ein typischer Zeolith gehört zum Typ A oder hat eine ähnliche Struktur, wobei der Typ 4A besonders bevorzugt ist. Die bevorzugten Alumosilikate haben Austauschkapazitäten für Calciumionen von etwa 200 Milliäquivalenten je Gramm oder grösser, z.B. 400 meq/g.

Der Alumosilikat-Zeolith-BUILDER kann in den Zusammensetzungen in denselben Mengen anwesend sein, die für die Alkalimetall-Polyphosphat-BUILDER brauchbar sind, im allgemeinen im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Die brauchbaren, Carboxylgruppen enthaltenden, gegen Bleichmittel stabilen, wasserlöslichen Polymere umfassen beispielsweise die Acrylsäure-Homopolymere und -Copolymere und deren Salze. Diese Materialien sind allgemein im Handel erhältlich und können wie folgt umschrieben werden.

Zu den Polyacrylsäurepolymeren und deren Salzen, die verwendet werden können, gehören wasserlösliche Polymere mit niedrigem Molekulargewicht der Formel



in der R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_1 - C_4 -nieder-Alkyl oder Kombinationen davon sein können, n eine Zahl von 5 bis 250, vorzugsweise 10 bis 150 und insbesondere 20 bis 100 ist und M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium bedeutet. Der bevorzugte Substituent M ist Natrium.

5 Die bevorzugten Gruppen R_1 , R_2 und R_3 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Propyl. Das bevorzugte Acrylsäuremonomer ist eines, bei dem R_1 und R_3 Wasserstoff sind, z.B. Acrylsäure, oder bei dem R_1 und R_3 Wasserstoff sind und R_2 Methyl ist, z.B. das Methacrylsäuremonomer.

Der Polymerisationsgrad, d.h. der Wert von n, wird im allgemeinen durch die Grenze bestimmt, die durch die Löslichkeit des Polymers oder Copolymers in Wasser festgelegt ist. Die terminalen oder Endgruppen des Polymers oder Copolymers sind nicht kritisch, und sie können H, OH, CH_3 oder ein Kohlenwasserstoffrest mit niedrigem Molekulargewicht sein.

Typischerweise gehören zu den Polacrylsäure-Copolymeren zum Beispiel Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure und einem Polycarbonsäureanhydrid oder einer Säure, wie Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Zitronensäure und dergleichen. Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäureanhydrid sind bevorzugt.

15 Das Acrylsäure- oder Methacrylsäuremonomer macht gewöhnlich 40 bis 60 Gew.-%, z.B. etwa 50 Gew.-% des Copolymers mit einer Carbonsäure oder deren Anhydrid aus.

Das Polyacrylsäurepolymer kann ein (gewichtsmässiges durchschnittliches) Molekulargewicht von 500 oder 1000 bis 25 000, vorzugsweise 1500 bis 15 000 und insbesondere 2000 bis 10 000 haben. Die Copolymere können höhere Molekulargewichte haben, z.B. bis zu 100 000.

Zu Einzelbeispielen für Polyacrylsäurepolymere, die verwendet werden können, gehören die Acrysol LMW Acrylsäurepolymere von Röhm und Haas, wie das Acrysol LMW-45NX, das ein neutralisiertes Natriumsalz ist, welches ein Molekulargewicht von etwa 4500 hat, und Acrysol LMW-20NX, das ein neutralisiertes Natriumsalz ist, das ein Molekulargewicht von etwa 2000 hat.

25 Ein spezifisches Beispiel für ein Polyacrylsäure-Copolymer, das verwendet werden kann, ist Sokalan CP5 (von BASF), das ein Molekulargewicht von etwa 70 000 hat und das Reaktionsprodukt von etwa äquimolaren Mengen Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid ist, welches vollständig neutralisiert worden ist, um dessen Natriumsalz zu bilden.

Die obigen Polymere und Copolymere können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Vergleiche z.B. US-PS 4 203 858.

Die wasserlöslichen, Carboxylgruppen enthaltenden, gegen Bleichmittel stabilen Polymere erfüllen in den erfindungsgemässen, flüssigen Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen drei Hauptfunktionen: Steuerung der Rheologie, Sequestrierung des Calciums und Dispergierung von Schmutz.

Als Mittel zur Steuerung der Rheologie wirkt das Polymeradditiv anscheinend als Verdicker, und zusammen mit den grossen Mengen Alkalimetallsilikat, Ton (falls vorhanden) und Fettsäure oder deren Salz (falls vorhanden) verleiht es der Zusammensetzung Viskoelastizität und eine plastische Viskosität im Bereich von etwa 200 bis 10 000 mPa.s, vorzugsweise 2000 bis 8000 mPa.s, z.B. 5000 mPa.s. Die gewünschten Bereiche der Viskoelastizität und plastischen Viskosität werden am besten erreicht, wenn das Molekulargewicht nicht grösser als 10 000, vorzugsweise etwa 2000 bis 10 000, z.B. etwa 4000 bis 5000 ist.

Was die Wirkung als Calciumsequestrierungsmittel angeht, ist es wichtig, dass das Polymer eine besonders gute Wasserlöslichkeit hat. Auch hier werden wiederum die besten Ergebnisse erzielt, wenn das Polymer ein Molekulargewicht von 10 000 oder weniger, insbesondere 2000 bis 10 000 hat.

45 Auch hinsichtlich der Wirkung als Schmutzdispergierungsmittel, die zu den gewünschten Anti-Flecken- und Anti-Filmbildungs-Eigenschaften beiträgt, sind Molekulargewichte des Polymeradditivs im Bereich von 2000 bis 10 000 bevorzugt.

Die Menge an Polyacrylsäurepolymer- oder -Copolymeradditiv, die benötigt wird, um die gewünschte Verbesserung der physikalischen Stabilität und der Reinigungswirkung zu erzielen, hängt von Faktoren ab wie der Menge und Art der Fettsäure oder -salze (falls vorhanden), der Art und der Menge des Tons als Verdicker (falls vorhanden), der reinigungsaktiven Verbindung, des Bleichmittels sowie den abzusehenden Lager- und Versandbedingungen.

Im allgemeinen liegen jedoch die Mengen an Polyacrylsäurepolymer- oder -Copolymeradditiv, die einsetzbar sind, im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,80 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%.

55 Brauchbare reinigungsaktive Materialien müssen in Gegenwart von Chlorbleichmittel, insbesondere Hypochloritbleichmittel stabil sein, und die in Wasser dispergierbaren, organischen anionischen, Aminoxid-, Phosphinoxid-, Sulfoxid- oder Betain-Tensidtypen sind bevorzugt, wobei der zuerst erwähnte anionische Typ besonders bevorzugt ist. Sie werden in Mengen im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.-% eingesetzt.

60 Besonders bevorzugte Tenside sind die linearen oder verzweigten Alkalimetall-mono- und/oder -di- (C_8 - C_{14})-alkyldiphenyloxid-mono- und/oder -disulfate, die im Handel beispielsweise als DOWFAX (eingetragenes Warenzeichen) 3B-2 und DOWFAX 2A-1 erhältlich sind. Die Paraffinsulfonate neigen im allgemeinen dazu, die Viskosität unangemessen zu erhöhen, was hinsichtlich der Scherkraft beträchtliche Probleme verursacht. Weiterhin sollte das Tensid mit den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung verträglich sein. Weitere geeignete Tenside sind primäre Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylaryl-

sulfonate und sec.-Alkylsulfate. Beispiele sind C₁₀-C₁₈-Natriumalkylsulfate, wie Natriumdodecylsulfat und Natriumtalgalkoholsulfat; C₁₀-C₁₈-Natriumalkansulfonate, wie Natriumhexadecyl-1-sulfonat und C₁₁-C₁₈-Natriumalkylbenzolsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonate. Die entsprechenden Calciumsalze können auch eingesetzt werden.

5 Als weitere geeignete Tenside oder Detergentien kommen die Aminoxidtenside in Betracht, die typischerweise die Struktur R₂R¹NO haben, in der R eine nieder-Alkylgruppe, beispielsweise Methyl bedeutet, und in der R¹ eine langkettige Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Cetylgruppe bedeutet. Anstelle eines Aminoxids kann ein entsprechendes oberflächenaktives Phosphinoxid R₂R¹PO oder Sulfoxid RR¹SO eingesetzt werden. Betain-Tenside
10 haben typischerweise die Struktur R₂R¹N-R²COO-, in der jedes R eine nieder-Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet. Spezielle Beispiele für diese Tenside sind Lauryldimethylaminoxid, Myristyldimethylaminoxid, die entsprechenden Phosphitoxide und Sulfoxide und die entsprechenden Betaine einschliesslich Dodecyldimethylammoniumacetat, Tetradecyldiethylammoniumpentanoat, Hexadecyldimethylammoniumhexanoat und dergleichen. Wegen der biologischen Abbaubarkeit sollten die Alkylgruppen
15 in diesen Tensiden linear sein, und deshalb sind derartige Verbindungen bevorzugt.

Tenside des vorstehenden Typs sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den US-Paten 3 985 668 und 4 271 030 beschrieben.

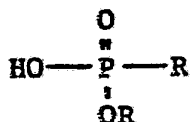
Zwar kann jede Chlorbleichmittelverbindung in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen eingesetzt werden, beispielsweise Dichlor-isocyanurat, Dichlor-dimethylhydantoin oder chloriertes TSP, aber Alkalimetall-, z.B. Kalium-, Lithium-, Magnesium- und insbesondere Natriumhypochlorit sind bevorzugt. Die Zusammensetzung sollte genug von der Chlorbleichmittelverbindung enthalten, um 0,2 bis 4 Gew.-% verfügbares Chlor, beispielsweise gemäss Bestimmung durch Ansäuern von 100 Teilen der Zusammensetzung mit überschüssiger Salzsäure, bereitzustellen. Eine Lösung, die 0,2 bis 4,0 Gew.-% Natriumhypochlorit enthält, gewährleistet grob denselben Prozentsatz an verfügbarem Chlor. 0,8 bis 1,6 Gew.-% an verfügbarem Chlor sind besonders bevorzugt. Beispielsweise kann eine Natriumhypochloritlösung (NaOCl) mit 11 bis 13 Gew.-% verfügbarem Chlor in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-% mit Vorteil verwendet werden.

Das Natrium- oder Kaliumsilikat, das Alkalinität und Schutz von harten Oberflächen, etwa des Glanzes und der Struktur von feinem Porzellan, gewährleistet, wird normalerweise in einer Menge im Bereich von 2,5 bis 20 oder 25 Gew.-% eingesetzt. In grösseren Mengen als etwa 10 Gew.-% gewährleistet das Silikat auch eine verbesserte Anti-Fleckenwirkung.

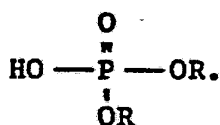
Bei den erfindungsgemässen bevorzugten, viskoelastischen, physikalisch stabilen, flüssigen, wässrigen Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzungen ist es jedoch wesentlich, dass das Alkalimetallsilikat in Mengen einverleibt wird, die oberhalb der Mengen liegen, die man normalerweise einsetzt, insbesondere in mehr als 25 Gew.-%, beispielsweise 28 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 30 bis 38 Gew.-% der Zusammensetzung.

Das Natriumsilikat wird im allgemeinen in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt, die vorzugsweise ein Na₂O:SiO₂-Verhältnis von etwa 1:2,2 bis 1:2,8, beispielsweise 1:2,4 hat. Die meisten der weiteren Bestandteile der Zusammensetzung, insbesondere NaOH, Natriumhypochlorit und Schaumverminderer können auch in Form einer wässrigen Dispersion oder Lösung zugesetzt werden.

Die Schaumhemmung ist wichtig, um die Wirksamkeit in der Spülmaschine zu erhöhen und die destabilisierenden Effekte auf ein Minimum zu reduzieren, die bei Anwesenheit von überschüssigem Schaum in der Spülmaschine auftreten. Durch geeignete Wahl der Art und/oder der Menge des reinigungsaktiven Materials, das der hauptsächlich schaubildende Bestandteil ist, kann die Schaumbildung in ausreichendem Masse vermindert werden. Das Ausmass der Schaumbildung ist in gewissem Umfang auch von der Härte des Spülwassers in der Maschine abhängig, weshalb eine angemessene Einstellung des Anteils an NaTPP, das eine wasserweichmachende Wirkung hat, dabei helfen kann, das gewünschte Mass der Schaumhemmung zu gewährleisten. Es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, einen gegen Bleichmittel stabilen Schaumverminderer oder -hemmer einzuverleiben. Wenn ein gewisser Phosphorgehalt toleriert werden kann, dann sind in dieser Hinsicht besonders wirksam die Alkylphosphonsäureester der Formel



und insbesondere die Alkyl-säurephosphatester der Formel



In den obigen Formeln können eine oder beide Gruppen R in jedem Typ von Ester unabhängig voneinander C₁₂–C₂₀-Alkylgruppen bedeuten. Die ethoxylierten Derivate der beiden Estertypen, beispielsweise das Kondensationsprodukt aus einem Mol Ester mit 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 2 bis 6 Mol, insbesondere 3 bis 4 Mol Ethylenoxid, können auch verwendet werden. Einige Beispiele der vorstehenden Produkte sind im Handel erhältlich, wie das Produkt SAP von Hooker und LPKn-158 von Knapsack. Mischungen der beiden Typen oder beliebige andere, gegen Chlorbleichmittel stabile Typen, oder Mischungen von mono- und di-Estern desselben Typs können eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist eine Mischung aus C₁₆–C₁₈-mono- und di-Alkyl-Säurephosphateestern, wie Monostearyl/Distearylsäurephosphate 1,2/1, und deren Kondensate mit 3 bis 4 Mol Ethylenoxid. Wenn sie eingesetzt werden, dann sind Anteile von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,4 Gew.-%, insbesondere etwa 0,1 bis 0,2 Gew.-% des Schaumverminderers in der Zusammensetzung typisch, wobei das Gewichtsverhältnis von reinigungsaktivem Bestandteil zu Schaumverminderer im allgemeinen im Bereich von etwa 20:1 bis 4:1 und vorzugsweise etwa 10:1 bis 5:1 liegt. Bei diesen geringen Mengen an Anti-Schaummittel beträgt der Gesamtphosphorgehalt in der Zusammensetzung im allgemeinen und vorzugsweise nicht mehr als 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Wenn es gewünscht ist, Phosphor vollständig auszuschliessen, dann kann jedes der bekannten, mit Bleichmitteln verträglichen Silikon-Anti-Schaummittel verwendet werden. Bei den erfindungsgemäss bevorzugten, verdickten LADD-Zusammensetzungen wird die Verdickung durch anorganische, mit Wasser quellende, kolloidbildende Tone des smectischen und/oder Attapulgityps gewährleistet. Diese Materialien können im allgemeinen in Mengen von etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% verwendet werden, um die gewünschten Eigenschaften zu übertragen. Bei Anwesenheit von Fettsäure- oder Fettsäure-Metallsalz-Stabilisatoren können jedoch auch geringere Mengen der anorganischen, kolloidbildenden Tone des smectischen und/oder Attapulgityps verwendet werden. Beispielsweise sind Mengen an Ton im Bereich von etwa 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% im allgemeinen ausreichend, um die gewünschten viskoelastischen Eigenschaften zu erzielen, wenn sie in Kombination mit dem Fettsäure- (oder Fettsäuresalz-)Stabilisator und den anderen angegebenen Bestandteilen verwendet werden.

Zu den smectischen Tonen gehören Montmorillonit (Bentonit), Hectorit, Attapulgit, Smectit, Saponit und dergleichen. Montmorillonit-Tone sind bevorzugt und im Handel unter Handelsbezeichnungen wie Thixogel (eingetragenes Warenzeichen) Nr. 1 und Gelwhite (eingetragenes Warenzeichen) GP, H, usw. von der Georgia Kaolin Company, und ECCAGUM (eingetragenes Warenzeichen) GP, H usw. von Luthern Clay Products erhältlich. Zu den Attapulgit-Tonen gehören die Materialien, die im Handel unter der Handelsbezeichnung Attagel (eingetragenes Warenzeichen), d.h. Attagel 40, Attagel 50 und Attagel 51, von der Engehard Minerals and Chemicals Corporation erhältlich sind. Mischungen des smectischen und des Attapulgityps in Gewichtsverhältnissen von 4:1 bis 1:5 sind auch brauchbar. Die Verdickungs- oder Festhaltungsmittel der vorstehend genannten Typen sind dem Fachmann bekannt.

Durch Zugabe einer kleinen, aber wirksamen Menge einer langkettigen Fettsäure oder eines Metallsalzes derselben kann die physikalische Stabilität, d.h. die Widerstandsfähigkeit gegen Phasentrennung, Absetzen usw. dieser flüssigen, wässrigen ADD-Zusammensetzungen wesentlich verbessert werden. Unter den bevorzugten Bedingungen bei alkalischem pH der LADD-Zusammensetzung, d.h. pH 10,5 bis 13,5, werden die Fettsäuren in die entsprechenden Alkalimetallsalze umgewandelt.

Bevorzugte langkettige Fettsäuren sind die höheren aliphatischen Fettsäuren mit etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und insbesondere etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatome einschliesslich des Kohlenstoffatoms der Carboxylgruppe der Fettsäure. Der aliphatische Rest kann gesättigt oder ungesättigt sein, und er kann linear oder verzweigt sein. Geradkettige, gesättigte Fettsäuren sind bevorzugt. Mischungen von Fettsäuren können verwendet werden, etwa diejenigen, die aus natürlichen Quellen erhalten werden, wie Talgfettsäure, Kokosfettsäure, Sojafettsäure usw., oder aus synthetischen Quellen aus industriellen Herstellungsverfahren erhältlich sind.

Zu Beispielen für die Fettsäuren gehören Decansäure, Dodecansäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Eicosansäure, Talgfettsäure, Kokosfettsäure, Sojafettsäure, Mischungen dieser Säuren usw. Stearinsäure und gemischte Fettsäuren sind bevorzugt.

Die Metallsalze der Fettsäuren können auch verwendet werden, und jedes einwertige oder mehrwertige Metall kann verwendet werden. Zu den einwertigen Metallen gehören zum Beispiel die Alkalimetalle, insbesondere Natrium oder Kalium. Natriumsalze (Seifen) sind besonders bevorzugt.

Die bevorzugten mehrwertigen Metalle sind die mehrwertigen Metalle der Gruppen IIA, IIB und IIIB des Periodensystems der Elemente, wie Magnesium, Calcium, Aluminium und Zink, obwohl andere mehrwertige Metalle, einschliesslich derjenigen der Gruppen IIIA, IVA, VA, IB, IVB, VB, VIB, VIIIB und VIII des Periodensystems der Elemente auch verwendet werden können. Zu bestimmten Beispielen dieser anderen mehrwertigen Metalle gehören Ti, Zr, V, Nb, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Sn, Sb, Bi usw. Im allgemeinen können diese Metalle im zweiwertigen bis fünfwertigen Zustand vorliegen. Vorzugsweise werden die mehrwertigen Metalle in ihren höheren Oxydationszuständen verwendet. Bei LADD-Zusammensetzungen sowie bei anderen Anwendungen, bei denen die erfindungsgemässe Zusammensetzung mit Gegenständen in Kontakt kommt, die für die Handhabung, Lagerung oder das Servieren von Nahrungsmitteln verwendet werden oder die auf andere Art mit Menschen oder Tieren in Kontakt kommen oder von diesen konsumiert werden, sollte das Metallsalz natürlich so ausgewählt werden, dass man die Toxizität des

Metalls in Betracht zieht. Für diesen Zweck werden die Calcium- und Magnesiumsalze als im allgemeinen sichere Nahrungsmittelzusätze besonders stark bevorzugt.

Viele dieser Metallsalze sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind die Aluminiumsalze in der Trisäureform erhältlich, z.B. Aluminiumstearat als Aluminiumtristearat, $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$. Die Monosäuresalze, z.B. Aluminiummonostearat und die Disäuresalze, z.B. Aluminiumdistearat, und Mischungen von zwei oder drei der Mono-, Di- oder Trisäuresalze können bei Metallen der Wertigkeit +3, z.B. Al, verwendet werden, und Mischungen der Mono- und Disäuresalze können bei Metallen der Wertigkeit +2, z.B. Zn verwendet werden. Es ist am meisten bevorzugt, dass die Disäuren der +2-wertigen Metalle und die Trisäuren der +3-wertigen Metalle, die Tetrasäuren der +4-wertigen Metalle und die Pentasäuren der +5-wertigen Metalle in vorherrschenden Mengen verwendet werden.

Die oben erwähnten Metallsalze sind allgemein im Handel erhältlich, aber sie können leicht hergestellt werden, beispielsweise durch Verseifung einer Fettsäure, z.B. tierische Fettsäure, Stearinsäure, usw., oder des entsprechenden Fettsäureesters, worauf mit einem Hydroxid oder Oxid des mehrwertigen Metalls, z.B. im Fall des Aluminiumsalzes, mit Alaun, Aluminiumoxid usw. behandelt wird, oder durch Reaktion eines löslichen Metallsalzes mit einem löslichen Fettsäuresalz.

Calciumstearat, d.h. Calciumdistearat, Magnesiumstearat, d.h. Magnesiumdistearat, Aluminiumstearat, d.h. Aluminiumtristearat und Zinkstearat, d.h. Zinkdistearat, sind die bevorzugten mehrwertigen Fettsäuresalze-Stabilisatoren.

Gemischte Fettsäuren, wie die natürlich vorkommenden Säuren, z.B. Kokossäure, sowie gemischte Fettsäuren, die aus industriellen Herstellungsverfahren erhältlich sind, werden auch mit Vorteil als kostengünstige, aber effektive Quelle für langkettige Fettsäuren verwendet.

Zusätzlich können auch die Dimeren oder Trimeren dieser Säuren verwendet werden.

Die Menge an Fettsäure- oder Fettsäuresalz-Stabilisatoren zur Erzielung der gewünschten physikalischen Stabilität hängt von Faktoren wie der Art der Fettsäure (oder deren Salzes), der Art und der Menge des Ton-Verdickers, der reinigungsaktiven Verbindung, der anorganischen Salze, weiterer LADD-Bestandteile, sowie von den abzusehenden Lager- und Vertriebsbedingungen ab. Im allgemeinen gewährleisten jedoch Mengen an Stabilisierungsmitteln aus mehrwertigen Metallsalzen von Fettsäuren im Bereich von etwa 0,02 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,06 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere etwa 0,08 bis 0,4 Gew.-% Langzeitstabilität und Vermeidung von Phasentrennen beim Stehen oder während des Transports sowohl bei niedrigen als auch bei erhöhten Temperaturen wie es für ein im Handel akzeptables Produkt gewünscht wird.

Obwohl es nicht erwünscht ist, auf eine bestimmte Theorie hinsichtlich der Wirkungsweise der Fettsäure-(Metallsalz-)Stabilisatoren festgelegt zu werden, wird die Hypothese aufgestellt, dass diese Stabilisatoren, die unter alkalischen Bedingungen anionische Salze sind, mit der Oberfläche der kationischen Tonteilchen, die als Verdickungsmittel verwendet werden, in Wechselwirkung treten, wodurch die Fettsäureeinheiten helfen, die Tonteilchen in Suspension zu halten. Weiterhin erhöht die Zugabe von Fettsäure (oder deren Salz) nicht nur die physikalische Stabilität in Abhängigkeit von den Mengen, Anteilen und Typen der physikalischen Stabilisatoren und Ton-Verdicker, sondern sie gewährleistet auch einen gleichzeitigen Anstieg der scheinbaren Viskosität. Verhältnisse von Fettsäure (-salz) zu Ton-Verdicker im Bereich von etwa 0,08 bis 0,4 Gew.-% Ton-Verdickungsmittel sind im allgemeinen ausreichend, um diese gleichzeitigen Vorzüge zu gewährleisten, und deshalb ist die Verwendung dieser Bestandteile in diesen Verhältnissen am meisten bevorzugt.

Im allgemeinen ist die LADD-Wirksamkeit direkt abhängig von (a) den verfügbaren Chlormengen, (b) der Alkalinität, (c) der Löslichkeit in dem Spülmedium und (d) der Schaumhemmung. Es ist erfindungsgemäss bevorzugt, dass der pH der LADD-Zusammensetzung mindestens etwa 9,5, vorzugsweise etwa 10,5 bis 13,5 und am meisten bevorzugt mindestens etwa 11,5 ist. Bei relativ niedrigeren pH-Werten ist das LADD-Produkt oft zu viskos, d.h. feststoffähnlich, und es wird unter den Scherkräftstärken, die innerhalb des Abgabebehälters unter normalen Maschinenbetriebsbedingungen erzeugt werden, nicht rasch verflüssigt. Im Ergebnis heisst das, dass die Zusammensetzung viel, wenn nicht sogar alles von ihrem viskoelastischen Charakter verliert. Die Zugabe von NaOH ist oft nötig, um den pH auf einen Wert innerhalb der obigen Bereiche anzuheben, und um die Fließfähigkeitseigenschaften zu verbessern. Die Anwesenheit von Carbonat ist erfindungsgemäss auch oft nötig, weil es als Puffer wirkt, der hilft, den gewünschten pH-Wert aufrechtzuerhalten. Überschüssiges Carbonat ist jedoch zu vermeiden, weil dieses die Bildung von nadelähnlichen Kristallen aus Carbonat verursachen kann, wodurch die Stabilität, die Thixotropie und/oder die Reinigungswirkung des LADD-Produkts sowie die Möglichkeit, das Produkt aus beispielsweise einer Tube oder Quetschflasche herauszudrücken, nachteilig beeinflusst werden. Ätznatron (NaOH) dient weiterhin der Funktion, den Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Schaumverminderer, wenn dieser vorhanden ist, zu neutralisieren. Etwa 0,5 bis 3 Gew.-% NaOH und etwa 2 bis 9 Gew.-% Natriumcarbonat sind in der LADD-Zusammensetzung typisch, obwohl anzumerken ist, dass ausreichende Alkalinität häufig durch das Alkalimetallsilikat gewährleistet wird.

Die Menge an Wasser, die in diesen Zusammensetzungen enthalten ist, sollte natürlich weder so gross sein, dass sie unangemessen niedrige Viskosität und Fluidität erzeugt, noch sollte sie so gering sein, dass sie unangemessen hohe Viskosität und niedrige Fluidität erzeugt, wodurch die viskoelastischen Eigenschaften in beiden Fällen vermindert oder zerstört werden. Diese Menge kann man in jedem Einzelfall leicht durch Routineexperimente bestimmen, wobei sie insgesamt aus allen Quellen im allgemei-

nen im Bereich von etwa 25 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise etwa 55 bis 65 Gew.-% liegt. Das Wasser sollte ausserdem vorzugsweise entionisiert oder weichgemacht sein.

Weitere konventionelle Bestandteile können diesen Zusammensetzungen in kleinen Mengen, im allgemeinen weniger als etwa 3 Gew.-%, einverleibt werden, wie Parfum, hydrotrope Mittel, wie Natrium-benzol-, -toluol-, -xylo- und -cumolsulfonate, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Pigmente und dergleichen, die natürlich alle gegenüber der Chlorbleichverbindung und hoher Alkalinität (Eigenschaften aller Bestandteile) stabil sein müssen. Besonders bevorzugt zur Farbgebung sind die chlorierten Phthalocyanine und Polysulfide von Alumosilikaten, die ansprechend grüne und blaue Farbtöne liefern. TiO_2 kann als Weissmacher und zur Neutralisierung von Fehlfarben eingesetzt werden. Scheuer- und Poliermittel sollten in den LADD-Zusammensetzungen vermieden werden, da sie die Oberfläche von feinem Geschirr, Kristall und dergleichen schädigen können.

Gemäss einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen löst oder dispergiert man zuerst alle anorganischen Salze, z.B. Carbonat (falls eingesetzt), Silikat und Zeolith, in dem wässrigen Medium. Die Verdickungsbestandteile einschliesslich des Carboxylgruppen enthaltenden Polymers und Ton (falls vorhanden) werden zuletzt zugesetzt. Der Schaumverminderer (falls eingesetzt) sowie das Verdickungsmittel werden zunächst als wässrige Dispersion bereitgestellt. Die schaumvermindernde Dispersion, das Ätznatron (falls eingesetzt) und die anorganischen Salze werden zuerst bei erhöhten Temperaturen in wässrige Lösung (entionisiertem Wasser) gemischt und anschliessend abgekühlt, wobei ständig bewegt wird. Das Bleichmittel, das Tensid, der Fettsäuresalz-Stabilisator oder dessen Salz, das Polymer und die Verdickerdispersion werden anschliessend bei Raumtemperatur zu der abgekühlten (25 bis 35°C) Lösung gegeben. Ausschliesslich der Chlorbleichverbindung beträgt die Gesamtsalzkonzentration (z.B. Natriumsilikat und Carbonat) im allgemeinen etwa 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung.

Ein weiteres sehr bevorzugtes Verfahren zum Mischen der Bestandteile der LADD-Formulierungen besteht darin, dass man zuerst eine Mischung aus Wasser, Schaumunterdrücker, Tensid, Carboxylgruppen enthaltendem Polymer, Fettsäure oder deren Salz und Ton erzeugt. Diese Bestandteile werden unter Bedingungen hoher Scherkraft miteinander vermischt, wobei vorzugsweise bei Raumtemperatur angefangen wird, um eine gleichmässige Dispersion zu bilden. In diesem vorgemischten Teil werden die verbleibenden Bestandteile unter Bedingungen niedriger Scherkraft eingeführt. Zum Beispiel wird die erforderliche Menge der Vormischung in einen Mixer mit niedriger Scherkraft eingeführt, und anschliessend werden die übrigen Bestandteile unter Mischen entweder nacheinander oder gleichzeitig zugegeben. Vorzugsweise werden die Bestandteile nacheinander zugegeben, obwohl es nicht nötig ist, die Zugabe der Gesamtmenge eines Bestandteils zu beenden, bevor man mit der Zugabe des nächsten Bestandteils beginnt. Weiterhin können einer oder mehrere der Bestandteile in Portionen unterteilt und zu verschiedenen Zeiten zugegeben werden. Gute Ergebnisse werden durch Zugabe der übrigen Bestandteile in der folgenden Reihenfolge erzielt: Natriumhydroxid, Alkalimetallcarbonat, Natriumsilikat, Alumosilikatzeolith, Bleichmittel (vorzugsweise Natriumhypochlorit) und Natriumhydroxid.

Die erfindungsgemässen wässrigen ADD-Zusammensetzungen lassen sich leicht in bekannter Weise zum Waschen von Geschirr, anderen Küchengegenständen und dergleichen in einem Geschirrspülautomaten, der mit einem geeigneten Spülmittelabgabefach ausgestattet ist, in einem wässrigen Spülbad einsetzen, das eine wirksame Menge der Zusammensetzung enthält.

Zwar ist die Erfindung insbesondere im Zusammenhang mit ihrer Anwendung auf flüssige Automaten-geschirrspülmittel beschrieben worden, aber es versteht sich für den Durchschnittsfachmann von selbst, dass mit oder ohne die Vorzüge der Viskoelastizität und der physikalischen Stabilität, die mit den zusätzlichen Mengen an Alkalimetallsilikat und durch die Wechselwirkung des Tons und der Fettsäure erhalten werden, die Vorteile bei der Reinigung, die von der Kombination aus gegenüber Bleichmittel stabilem Tensid, Bleichmittel und Zeolithbuilder und gegenüber Bleichmittel stabilem, wasserlöslichen, Carboxylgruppen enthaltendem Polymer gewährleistet werden, die erfindungsgemässen Zusammensetzungen als einen allgemeinen Typ einer flüssigen Spülmittelzusammensetzung für Geschirr, Glaswaren, Besteck, Töpfe, Pfannen und dergleichen brauchbar machen.

Was die Entfernung eines breiten Spektrums von Nahrungsmittelflecken angeht, ist das Reinigungsverhalten der erfindungsgemässen Zusammensetzung vergleichbar mit oder etwas besser als dasjenige von ähnlichen, Alkalimetallpolyphosphat-, z.B. Natriumtripolyphosphat-Builders enthaltenden Spülmitteln. Zum Beispiel wurde bei Reinigungstests mit verschiedenen Speiseresten, einschliesslich Ei, Erdnussbutter, Tee, Kaffee, Milch, Kakao, Tomatensaft, Reis, Reis-Käse-Mischung, weisser Sosse, Haferschleim und Spinat, von denen einige festgebacken waren, mit der erfindungsgemässen LADD-Zusammensetzung eine etwas bessere Reinigung oder dieselbe Reinigung für 14 bis 16 Nahrungsmittelflecken auf verschiedenen Unterlagen (Gläsern, Tassen, Besteck, Schalen, Töpfe) erzielt, und nur wenig schlechtere Reinigung für Kakao und festgebackenen Reis auf Töpfen.

Wie in dem folgenden Beispiel gezeigt wird, sind die erfindungsgemässen Zusammensetzungen weiterhin ähnlichen, Phosphatbuilders enthaltenden Zusammensetzungen im allgemeinen hinsichtlich Flecken- und Schleierbildung überlegen.

Die Erfindung kann auf verschiedene Weise in die Praxis umgesetzt werden, und eine Anzahl bestimmter Ausführungsformen sind beschrieben worden, um die Erfindung unter Bezug auf das beigefügte Beispiel zu veranschaulichen.

CH 677 930 A5

Alle in der Beschreibung, dem Beispiel und den Ansprüchen angegebenen Mengen und Anteile beziehen sich auf das Gewicht der Zusammensetzung, wenn es nicht anders angegeben ist.

Beispiel

Die folgenden beiden Zusammensetzungen wurden hergestellt, um die Eigenschaften der erfindungsgemässen Zusammensetzung mit denjenigen einer ähnlichen, Phosphatbuilder enthaltenden Zusammensetzung zu vergleichen.

Bestandteil	Erfindung Versuch Nr. 1	Vergleichsbeispiel Versuch Nr. 2
Wasser, entionisiert	16,44	30,44
Stearinsäure	0,10	0,10
smectischer Ton (Van Gel ES)	1,50	1,50
Natriumsilikat (47,5 gew.-%ige Lösung mit einem Na ₂ SO ₄ :SiO ₂ -Verhältnis von 1:2,4)	35,00	25,00
Natriumtripolyphosphat (im wesentlichen wasserfrei, d.h. etwa 3% Feuchtigkeit)	–	12,00
Natriumtripolyphosphathexahydrat	–	12,00
Alumosilikatzeolith	24,00	–
Natriumcarbonat, wasserfrei	6,00	6,00
Natriumhypochlorit (1% verfügbares Chlor)	9,00	9,00
Tensid (Dowfax 3B-2, (45 gew.-%ige wässrige Lösung von Na-mono- und -di-decyl-disulfonat)	0,80	0,80
Antischaummittel (Knapsack LPKn 158, Mischung aus Mono- und Distearyl-(C ₁₆ -C ₁₈)-alkylestern der Phosphorsäure, Molverhältnis etwa 1:1,3)	0,16	0,16
Ätznatron-Lösung (50 Gew.-% NaOH)	3,00	3,00
Natriumpolyacrylat (MW=4500, 45 gew.-%ige Lösung)	4,00	–
	100,00	100,00

Jede der Formulierungen der Versuche Nr. 1 und 2 wurde getestet, um das Reinigungsverhalten (Bildung von Flecken und Schleiern auf Glaswaren) unter Verwendung einer Kenmore Spülmaschine mit 100 g Glaswaren zu vergleichen, wobei Leitungswasser mit einer Temperatur von 54°C (130°F) und 120 ppm Härte eingesetzt wurde. Das Testverfahren ist in ASTM D3566-79 beschrieben, wobei im Unterschied dazu nur vier Reinigungszyklen verwendet wurden. Die Schleier- und Fleckenbildung wurden anhand der folgenden Skalen bewertet:

Bewertungsskala für Schleierbildung

1. hervorragend, kein erkennbarer Schleier
2. schwache Schleierbildung, wird gerade erkennbar
3. wahrnehmbarer Schleier, zunehmend
4. weitere Zunahme des deutlichen Schleierns
5. Schleierbildung wird übermässig
6. starke Schleierbildung, übermässige Ablagerung
7. weitere Zunahme des übermässigen Schleierns.

Bewertungsskala für Flecken

- A. hervorragend – keine Flecken
- B. sehr wenige erkennbare Flecken
- C. deutlich
- D. beträchtliche Bedeckung ungefähr 50%.

Die Ergebnisse sind im folgenden gezeigt:

Bewertung des Verhaltens				
Test Nr.	Flecken		Schleier	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
1	A,B	B	1,2	1,2
2	A,B	B	1,2	1,2
3	A,B-B	B-C	1,2	1,2
4	B	B-C	2	2

Ähnliche Ergebnisse zu den oben beschriebenen werden erhalten, wenn das Polyacrylat durch ein Methacrylsäure/Maleinsäureanhydrid-Copolymer, z.B. Sokolan CP5, ersetzt wird.

Patentansprüche

1. Wässrige, wenig oder keinen Phosphor enthaltende Spülmittelzusammensetzung, die Wasser, gegen Chlorbleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares organisches Tensid, Alkalimetallsilikat, Chlorbleichmittel und Reinigungsmittelbuilder enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinigungsmittelbuilder eine Mischung aus einem Alumosilikatzeolith und einem Carboxylgruppen enthaltenden, wasserlöslichen, gegen Bleichmittel stabilen Polymer oder dessen Salze umfasst.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gegen Bleichmittel stabile Polymer ein Polyacrylsäure- oder Polyacrylatpolymer ist, das ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 25 000 hat.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das gegen Bleichmittel stabile Polymer ein Molekulargewicht von 2000 bis 10 000 hat.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinigungsmittelbuilder, bezogen auf die Zusammensetzung, 5 bis 35 Gew.-% des Alumosilikatzeolithen und 0,5 bis 10 Gew.-% des gegen Bleichmittel stabilen Polymers umfasst.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie des weiteren einen anorganischen, kolloidbildenden Ton-Verdicker umfasst.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie des weiteren eine aliphatische C₈-C₂₂-Carbonsäure oder deren Salz umfasst.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie des weiteren einen gegen Bleichmittel stabilen Schaumverminderer umfasst.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumverminderer einen ein bis zwei C₁₂-C₂₀-Alkylgruppen enthaltenden sauren Alkyl-phosphatester oder einen Alkylphosphonsäureester oder eine Mischung derselben umfasst.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Phosphor ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie des weiteren einen Silikon-Schaumverminderer umfasst.
11. Wässrige, verdickte, flüssige Automatengeschirrspülmittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, die nicht mehr als 0,01 Gew.-% Phosphor enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie
 - (a) 5 bis 35 Gew.-% Alumosilikatzeolith,
 - (b) mehr als 25 Gew.-% Natriumsilikat,
 - (c) 0 bis 9 Gew.-% Alkalimetallcarbonat,
 - (d) 0,1 bis 5 Gew.-% gegen Bleichmittel stabiles, in Wasser dispergierbares, organisches, reinigungsaktives Material,
 - (e) 0 bis 5 Gew.-% gegen Bleichmittel stabilen Schaumverminderer,
 - (f) eine Chlorbleichmittelverbindung in einer Menge, die 0,2 bis 4 Gew.-% verfügbares Chlor bereitstellt,
 - (g) 0 bis 3 Gew.-% eines anorganischen, kolloidbildenden Ton-Verdickers,
 - (h) 0 bis 0,5 Gew.-% einer aliphatischen Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder von deren Dimeren, Trimeren oder Metallsalzen,
 - (i) 0 bis 8 Gew.-% Natriumhydroxid,
 - (j) 0,5 bis 10 Gew.-% eines gegen Bleichmittel stabilen, wasserlöslichen, Carboxylgruppen enthaltenden Polymers oder dessen Salze und
 - (k) Wasser umfasst, wobei die Zusammensetzung einen pH von mindestens 9,5 hat.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das gegen Bleichmittel stabile Polymer Polyacrylsäure oder Polyacrylat ist und ein Molekulargewicht von 1000 bis 25 000 hat.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das gegen Bleichmittel stabile Polymer ein Molekulargewicht von 2000 bis 10 000 hat.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,03 bis 0,5 Gew.-% der aliphatischen Fettsäure oder des Salzes (h) und 0,1 bis 3 Gew.-% des Ton-Verdickers (g) enthält.

CH 677 930 A5

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure, Stearinsäure oder deren Metallsalz ist, und der Ton ein smectischer Ton oder ein Attapulgitton ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorbleichmittelverbindung (f) Natriumhypochlorit ist.

5 17. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 0,1 Gew.-% des Schaumverminderers (e) enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumverminderer ein ein bis zwei C₁₂-C₂₀-Alkylgruppen enthaltender saurer Alkyl-phosphatester oder ein Alkylphosphonsäureester oder eine Mischung derselben ist.

10 19. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH von 10,5 bis 13,5 hat.

15 20. Gewerbliches Verfahren zum Spülen von schmutzigem Geschirr in einem Geschirrspülautomaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das schmutzige Geschirr in einem Geschirrspülautomaten mit einem wässrigen Spülbad in Kontakt bringt, in dem eine wirksame Menge der Zusammensetzung nach Anspruch 11 dispergiert ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65