(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 625 567 A2**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94105346.4**

(51) Int. Cl.[5]: **C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: **07.04.94**

(30) Priorität: **19.05.93 DE 4316745**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.94 Patentblatt 94/47

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

(71) Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
D-45764 Marl (DE)

(72) Erfinder: **Beck, Rudolf**
Merkurstrasse 16
D-45770 Marl (DE)
Erfinder: **Krause, Frank, Dr.**
Pastoratsweg 15
D-47533 Kleve (DE)
Erfinder: **Schoenkaes, Udo, Dr.**
Hetfeld 17a
D-45721 Haltern (DE)

(54) **Phosphatfreie Maschinengeschirreinigungsmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von phosphatfreien Formulierungen aus
(a) biologisch abbaubaren Copolymeren,
(b) Alkalibildnern
und gegebenenfalls
(c) Dispergier- und Komplexierungsmitteln,
(d) schwachschäumenden Tensiden und
(e) weiteren Zusatzstoffen
als Maschinengeschirreinigungsmittel.
Diese Formulierungen zeichnen sich durch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aus.

EP 0 625 567 A2

Die Erfindung betrifft phosphatfreie Reinigungsmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit für das maschinelle Geschirrspülen.

Maschinelle Geschirreiniger haben die Aufgabe, Speisereste von Geschirrteilen, Bestecken, Gläsern, Küchengeräten u.a. zu entfernen. Das Reinigungsmittel muß die Benetzung der zu reinigenden Oberflächen fördern und wasserunlösliche Schmutzteile in der Spülflotte dispergieren und emulgieren. Außerdem muß der Reiniger den durch Speisereste verursachten Schaum unterdrücken, das Zurückbleiben sichtbarer Flecken auf dem Spülgut weitestgehend verhindern, Kaffee- und Teeflecken entfernen, den Aufbau von Schmutzfilmen auf der Oberfläche von Geschirr und Glaswaren verhindern, die Wasserhärte bildenden Stoffe aus Wasser und Speiseresten binden und Bakterien vernichten.

Konventionelle Reiniger für Geschirrspülmaschinen sind stark alkalische Mittel und bestehen im wesentlichen aus den Komponenten Alkalitriphosphat, Alkalimetasilikat und Alkalicarbonat. Daneben sind nichtschäumende Tenside, Füllstoffe und Chlorabspalter im Einsatz. Derartige Reinigungsmittel sind zum Beispiel im Tensid-Taschenbuch, Herausgeber H. Stache, Carl Hanser Verlag München Wien (1981), beschrieben.

Neuere Produktentwicklungen bei den Maschinengeschirreinigungsmitteln zielten zunächst auf den Ersatz von Phosphat, das zwar ein effektiver Wasserenthärter und ein gutes Dispergiermittel für Schmutzteilchen ist, aber ökologische Nachteile aufweist. So führt die Belastung der Abwässer mit Phosphaten zu einer Überdüngung der Oberflächengewässer und den mit der Eutrophierung verbundenen Problemen. In EP 0 186 088, DE 30 01 937, DE-OS 25 07 291, DE 36 27 773, DE-OS 21 46 276 und weiteren Publikationen sind phosphatreduzierte und phosphatfreie Formulierungen beschrieben. Als Phosphatersatzstoffe werden z. B. Phosphonate, Zeolithe, Polycarboxylate, Citrate, Tartrate, Ethylendiamintetraacetat und Nitrilotriacetat vorgeschlagen.

In jüngster Zeit wurde eine neue Generation von phosphatfreien Geschirrreinigern mit verringerter Alkalität entwickelt, die häufig auch auf die Verwendung chlorabspaltender Substanzen verzichtet. Diese "milden" Geschirreinigungsmittel basieren in der Regel auf Trinatriumcitrat kombiniert mit Polycarboxylaten als wichtigstem Phosphatersatzstoff. Daneben enthalten die Produkte schaumarme nichtionische Tenside, Enzyme, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis (z. B. Natriumperborat) und Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin.

Einige der vorgeschlagenen Phosphatersatzstoffe zeigten keine ausreichende Reinigungsfähigkeit, andere Substanzen, wie z. B. EDTA, werden aus ökologischen Gründen nur wenig verwendet. Dagegen erweisen sich Polycarboxylate, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, als geeignete Phosphatsubstitute und werden heute in marktgängigen Reinigungsmitteln verwendet.

Nachteil der polycarboxylathaltigen Geschirreinigungsmittel ist, daß die in den Produkten als Phosphatersatzstoff verwendeten Acrylatpolymere nur eine geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen und daher nur zum kleinen Teil in der Kläranlage mineralisiert werden.

Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Geschirrreinigungsmittel zu schaffen, die die genannten ökologischen Nachteile nicht aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Formulierungen für phosphatfreie Maschinengeschirreinigungsmittel gelöst, die, bezogen auf die wasserfreie Substanz,

(a) 1 bis 60 Gew.-% biologisch abbaubare Copolymere, die aus
  A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,
  B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,
  C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette aufweisen, und
  D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,

  aufgebaut sind,
(b) 3 bis 90 Gew.-% Alkalibildner,
(c) 0 bis 60 Gew.-% Dispergier- und Komplexiermittel,
(d) 0 bis 10 Gew.-% schwachschäumende Tenside und
(e) 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe

enthalten.

Die Formulierungen enthalten die Komponente a, die Copolymere, zu 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise zu 2 bis 30 Gew.-%, wobei Anteile von 2 bis 15 Gew.-% ganz besonders bevorzugt eingestellt werden.

Als Monomere der Gruppe A kommen monoethylenisch ungesättigte C_4-C_8-Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsalze in Frage. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Methylenmalonsäure. Bevorzugt

verwendet man Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure. Die Monomeren der Gruppe A sind vorzugsweise zu 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 20 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 25 bis 55 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe B kommen monoethylenisch ungesättigte C_3-C_{10}-Monocarbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsalze in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylessigsäure und Allylessigsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen. Die Monomeren der Gruppe B sind vorzugsweise zu 20 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 25 bis 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 30 bis 60 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Zu den Monomeren der Gruppe C sind jene zu rechnen, die nach der Copolymerisation und einer nachfolgenden Hydrolyse oder Verseifung des Polymerisates eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die direkt an der C-C-Polymer-Kohlenstoffkette kovalent gebunden sind, freisetzen. Beispielhaft seien genannt: Vinylacetat, Vinylpropionat, Essigsäure-Methylvinylester, Methylvinylether, Ethylenglykolmonovinylether und Vinylidencarbonat. Die Monomeren der Gruppe C sind vorzugsweise zu 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 4 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 8 bis 30 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe D, die zur Modifizierung der Copolymeren eingesetzt werden können, eignen sich z. B. Sulfongruppen und Sulfatgruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Meth-(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfate, Allylalkoholsulfate und -phosphate. Als Monomere der Gruppe D können außerdem auch - wegen der erforderlichen Löslichkeit jedoch nur in begrenzter Menge - doppelt ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Verbindungen sowie Polyalkylenglykolester von (Meth)Acrylsäure und Polyalkylenglykolether mit (Meth)Allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können, verwendet werden. Die Monomeren der Gruppe D sind gegebenenfalls bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, in der Monomermischung vorhanden.

Die Copolymere können durch radikalische Polymerisation in wäßrigem Medium hergestellt werden. Eine derartige Polymerisation wird beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 43 00 772.4 beschrieben.

Die Copolymere wirken als Dispergier- und Komplexiermittel. Mit ihnen werden mehrwertige Metallionen, z. B. Ca-, Mg- und Fe-Ionen, in wasserlöslichen Komplexen gebunden. Die Copolymere dispergieren ausgefallene Wasserhärte und Schmutzteilchen. Die Produkte zeichnen sich durch eine gute Umweltverträglichkeit aus. Auf die Verwendung von bisher eingesetzter Komplexier- und Dispergiermitteln, wie z. B. Phosphaten, Phosphonaten, nicht abbaubaren Polyacrylaten, Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die ökologische Nachteile aufweisen, kann in der Regel verzichtet oder es können die Mengen der vorgenannten Mittel reduziert werden.

Im Sinne dieser Erfindung sind die Copolymere biologisch abbaubar, wenn sie im modifizierten OECD-Sturm-Test (EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und OECD-Guideline 301 B) (siehe z. B. Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 (1991), 740 bis 744), einen Abbaugrad von ≧ 60 % aufweisen.

Die Formulierungen enthalten neben den Copolymeren auch Alkalibildner b. Geeignet sind vor allem wasserlösliche Alkalisilikate wie Alkalimetasilikate, Alkalidisilikate und kristalline Alkalischichtsilikate. Zur Gruppe der Alkalibildner zählen weiterhin alkalisch reagierende Salze, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonate. Die verwendete Menge dieser alkalibildenden Substanzen liegt zwischen 3 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 70 Gew.-%.

Die Formulierungen können ebenfalls Dispergier- und Komplexiermittel c enthalten. Geeignete Produkte sind beispielsweise Citrate, Phosphonate, Homo- und Copolymere der Acrylsäure, Isoserindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure sowie die Alkalisalze der vorgenannten Substanzen. Derartige Mittel sind, wenn man sie in die Rezepturen aufgenommen hat, bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise in Konzentrationen von 5 bis 50 Gew.-%, enthalten. Die Verwendung von Natriumcitrat in Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% ist besonders bevorzugt.

Die Formulierungen können außerdem 0 bis 10 Gew.-% schwachschäumende Tenside d, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten. Üblicherweise werden schaumarme nichtionische Tenside, wie zum Beispiel Fettalkohol-Ethylenoxid-Propylenoxid-Additionsprodukte oder mit Alkylgruppen verschlossene Fettalkoholethoxylate verwendet.

Darüber hinaus enthalten die Formulierungen im allgemeinen noch weitere Zusatzstoffe e in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-%.

Derartige Zusatzstoffe sind z. B. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, wie Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, die man in der Regel in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% dosiert. Da Spülmaschinen üblicherweise im Temperaturbereich von 40 - 65 °C arbeiten, kann die Sauerstoffbleiche durch Aktivatoren, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin (TAED) verbessert werden. Der Bleichaktivator TAED wird üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% verwendet.

Weitere Zusatzstoffe können auch chlorabspaltende Substanzen, wie Dichlorisocyanurate sein, die ebenfalls als Bleichmittel wirken. Derartige Produkte werden üblicherweise in Konzentrationen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Falls gewünscht, können die Formulierungen auch Enzyme enthalten, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen. Diese Enzyme werden typischerweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% dosiert. Des weiteren können auch die für solche Formulierungen üblichen Inhaltsstoffe, wie z. B. Duft- und Farbstoffe, Entschäumer, Rieselhilfen, Stell- und Streckmittel, den erfindungsgemäßen Mitteln ohne Probleme zugesetzt werden. Sie tragen allerdings nicht zur Reinigungswirkung bei, können aber die Lagerfähigkeit der Formulierung verbessern oder die Akzeptanz der Produkte beim Verbraucher positiv beeinflussen.

Bei den erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmitteln kann es sich um flüssige Produkte, pulverförmige Typen und Granulate oder um zu Blöcken bzw. Tabletten gepreßte Produkte handeln.

Die Herstellung der flüssigen Formulierungen kann durch Abmischen der Komponenten erfolgen. Die pulverförmigen Produkte werden meist durch Mischen der pulverförmigen Bestandteile und gegebenenfalls durch Aufsprühen der flüssigen Bestandteile bzw. durch Sprühtrocknen eines wäßrigen, flüssigen bis pastenförmigen Ansatzes der Ausgangskomponenten hergestellt.

Zur Herstellung von Tabletten können beispielsweise die Rohstoffe zunächst gemischt und/oder in Sprühnebelmischgeräten voraufbereitet und anschließend in Tablettiermaschinen verpreßt werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können als Geschirreinigungsmittel im Haushaltsbereich und im gewerblichen Bereich verwendet werden. Die in den Formulierungen enthaltenen Copolymere a weisen ein gutes Bindevermögen für Erdalkaliionen und ein hervorragendes Dispergier- und Schmutztragevermögen auf. Durch die Verwendung dieser Polymere wird die Wirksamkeit des Reinigers verbessert. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bewirken eine gute Schmutzablösung und Schmutzdispergierung und verringern Ablagerungen von Wasserhärteniederschlägen auf dem Spülgut und den Maschinenteilen.

Im Vergleich zu Formulierungen, in denen die Komponente a durch eine handelsübliche Verbindung ersetzt wird, sind die erfindungsgemäßen Formulierungen in ihrer Wirkung besser oder zumindest gleich gut. Die jetzt beanspruchten Formulierungen weisen darüber hinaus eine verbesserte biologische Abbaubarkeit auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

Copolymer

Durch radikalische Polymerisation von 35 Gew.-% Maleinsäureanhydrid in Form des Natriummaleinats, 45 Gew.-% Acrylsäure und 20 Gew.-% Vinylacetat in wäßriger Lösung und Verseifung wird ein Copolymer mit einer mittleren molaren Masse von ca. 15 000 g/mol erhalten.

Das in wäßriger Lösung anfallende Copolymer wird durch Sprühtrocknung in ein pulverförmiges Produkt überführt.

Beispiel 2

Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der Copolymere wird nach dem modifizierten OECD-Sturm-Test entsprechend der EG-Richtlinie 84/449/EWG C 5 und der OECD-Guideline 301 B geprüft.

Für die im Beispiel 1 genannte Substanz wird ein Abbaugrad von über 60 % ermittelt.

Marktübliche Polycarboxylate, wie z. B. Homopolyacrylate und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, weisen dagegen geringere biologische Abbaubarkeiten auf.

Beispiel 3

Formulierungen

Aus dem Copolymer von Beispiel 1 werden Maschinengeschirreinigungsmittel folgender Zusammensetzung hergestellt (Angaben in Gew.-%)

Maschinengeschirreinigungsmittel, pulverförmig			
	1 %	2 %	3 %
Tensid (schaumarm, MARLOX® MO 154)*	2,0	2,0	2,0
Copolymer, pulverförmig	10,0	8,0	10,0
Natriumcitrat Dihydrat	-	35,0	-
Natriummetasilikat Pentahydrat	50,0	-	50,0
Natriumdisilikat Granulat	-	20,0	-
Natriumhydroxid	10,0	-	-
Natriumcarbonat calc.	28,0	20,0	5,0
Natriumperborat Monohydrat	-	10,0	-
Tetraacetylethylendiamin	-	3,0	-
Enzyme (Proteasen, Amylasen)	-	2,0	-
Natriumsulfat, leicht	-	-	33,0

* MARLOX® MO 154 ist ein C_{12}-C_{14}-Fettalkoholalkylenoxidadditionsprodukt der Hüls AG.

Vergleichsformulierung

Eine Vergleichsformulierung V1 wird unter Verwendung eines pulverförmigen handelsüblichen Polycarboxylats (Polyacrylat, mittlere Molmasse ca. 4 000 g/mol) hergestellt:

Vergleichsformulierung	
	V1 %
Tensid (schaumarm, MARLOX® MO 154)	2,0
Polyacrylat (Molmasse ca. 4 000 g/mol)	10,0
Natriummetasilikat Pentahydrat	50,0
Natriumhydroxid	10,0
Natriumcarbonat calc.	28,0

Beispiel 4

Anwendungstechnische Prüfung

Die Spülleistung der erfindungsgemäßen Formulierung 1 wurde im Vergleich zur Vergleichsformulierung V1 in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine nach DIN 44 990 geprüft. Als Testanschmutzungen wurden Hackfleisch, Spinat, Haferflocken, Tee, Ei, Trinkmilch und Margarine verwendet. Die Spülmaschine wurde mit Trinkwasser von 13° dH betrieben. Entsprechend der DIN-Norm wurden die Anschmutzungsrückstände bewertet und als Prüfergebnis der Reinigungsindex R berechnet:

	1	V1
Reinigungsindex R (nach DIN 44 990)	4,5	4,2

Da die Spülleistung mit steigendem Reinigungsindex R zunimmt, offenbart der Versuch, daß die erfindungsgemäße Formulierung 1 sogar ein besseres Reinigungsergebnis erzielt als die Vergleichsformulierung V1.

Als besonders vorteilhaft ist bei den erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittelformulierungen festzustellen, daß sie bei sehr guter Reinigungsleistung und gleichzeitiger Verhinderung von Ablagerungen auf Spülgut und Maschinenteilen biologisch abbaubare Polymere als Dispergier- und Komplexiermittel enthalten.

Patentansprüche

1. Formulierungen für phosphatfreie Maschinengeschirreinigungsmittel, die, bezogen auf die wasserfreie Substanz,
   (a) 1 bis 60 Gew.-% biologisch leicht abbaubare Copolymere, die aus
      A. monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,
      B. monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,
      C. einfach ungesättigten Monomeren, die nach Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung Monomereinheiten ergeben, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der Kohlenstoffkette aufweisen, und
      D. 0 bis 15 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren aufgebaut sind,
   (b) 3 bis 90 Gew.-% Alkalibildner,
   (c) 0 bis 60 Gew.-% Dispergier- und Komplexiermittel,
   (d) 0 bis 10 Gew.-% schwachschäumende Tenside und
   (e) 0 bis 50 Gew.-% weitere Zusatzstoffe
   enthalten.

2. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß Komponente a zu 2 bis 30 Gew.-% enthalten ist.

3. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß Komponente a zu 2 bis 15 Gew.-% enthalten ist.

4. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Komponenten b zu 5 bis 70 Gew.-% enthalten sind.

5. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Komponenten c zu 5 bis 50 Gew.-% enthalten sind.

6. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Komponenten d zu 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind.

7. Formulierungen nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Komponenten e zu 0 bis 25 Gew.-% enthalten sind.

8. Verwendung der Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Maschinengeschirreinigungsmittel.