

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2361/85

(51) Int.Cl.⁵ : **C11D 17/00**
C11D 3/06, 3/08, 3/12

(22) Anmeldetag: 13. 8.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(30) Priorität:

13. 8.1984 US 640483 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3325503

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
10022 NEW YORK (US).

(54) WÄSSERIGES, THIXOTROPES WASCHMITTEL

(57) Wässriges thixotropes Waschmittel, besonders für automatische Geschirrspüler, das Alkalimetalltripolyphosphat, dispergiertes Tonverdickungsmittel, eine Chlorbleichverbindung und ein wasserlösliches Polyacrylat enthält. Ein besonders bevorzugtes Polyacrylat ist Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht in dem Bereich von 1000 bis 500 000. Polymere mit niederm Molekulargewicht, z. B. 1000 bis 50 000, gewährleisten eine geringere Filmbildung auf Glas.

AT 394 389 B

Die Erfindung betrifft ein wässriges, thixotropes Waschmittel, besonders für automatische Geschirrspüler, mit einer flüssigen Phase aus Wasser mit einem Gehalt an Alkalimetalltripolyphosphat, an Ton-Verdickungsmittel (vorzugsweise Attapulgeston) und Chlorbleichmittel (vorteilhaft ist gelöstes Natriumhypochlorit).

Es wurde nun gefunden, daß die Anwesenheit eines chlorbleichfesten Polymeres die Widerstandsfähigkeit des Waschmittels der eingangs genannten Art gegen Trennung beim Stehen oder Zentrifugieren verbessert, ohne daß das Produkt eine entsprechend große Viskositätssteigerung erfährt.

Die Erfindung umfaßt daher ein wässriges thixotropes Waschmittel mit einer flüssigen Phase aus Wasser mit einem Gehalt an Alkalimetalltripolyphosphat, an Tonverdickungsmittel und Chlorbleichmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 0,01 bis 3 % eines Alkalisalzes einer wasserlöslichen polymeren Carbonsäure enthält. Vorzugsweise ist das Salz ein Acrylat, insbesondere Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 500 000, bevorzugt von 1000 bis 50 000. Erfindungsgemäß enthält das Waschmittel ein Carbonat, vorzugsweise ein Kaliumcarbonat, gegebenenfalls gemeinsam mit Kaliumtripolyphosphat oder Kaliumpyrophosphat. Vorzugsweise ist der Ton ein nicht quellender Ton, z. B. Attapulgit.

Es wurde gefunden, daß das Polymer, das in einer sehr hochkonzentrierten (gesättigten) Elektrolytlösung anwesend ist, zu einem verbesserten Schutz der Überglasurschicht von Geschirr (feinem Porzellan) führt. Diese Wirkungen wurden mit Polyacrylsäuresalzen beobachtet, die sich als gänzlich verträglich erwiesen haben mit Chlorbleiche und mit dem in diesem System angewandten Ton, z. B. wurde der Gehalt an Aktivator ebenso wie die Viskosität aufrechterhalten. Es können Polymere verschiedenen Molekulargewichtes angewandt werden; beispielsweise kann das Polymer ein Molekulargewicht von weniger als 10 000 oder ein Molekulargewicht von 100 000 oder mehr besitzen. Bevorzugte Molekulargewichte liegen - wie bereits besagt - in dem Bereich von etwa 1000 bis 500 000. Molekulargewichte von etwa 1000 bis 50 000 sind besonders vorteilhaft insofern, als sie auf Glas weniger Filme bilden. Die Menge an Polymeren liegen in dem Bereich von 0,01 bis 3 %, wobei die niedrigeren Mengen mehr für die Polymeren mit höherem Molekulargewicht (z. B. 0,06 % bei einem Polymeren mit einem Molekulargewicht von 300 000) geeignet sind. Andere bleichfeste Polymere können verwendet werden, wie Tancol 731, das ein Natriumsalz einer polymeren Carbonsäure mit einem Molekulargewicht von etwa 15 000 ist.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern.

In diesem Beispiel ist Attagel Nr. 50 pulverförmiger Attapulgiton (von Engelhard Minerals & Chemicals, in deren Verkaufsbroschüren angegeben wird, daß dieser etwa 12 Gew.% freie Feuchtigkeit besitzt, gemessen durch Erhitzen auf 104,4 °C, und über einen B.E.T. Oberflächenbereich von etwa 210 m²/g verfügt, berechnet auf feuchtigkeitsfreier Basis); Graphtol Grün ist eine färbende Substanz; LPKN 158 ist ein schaumverhinderndes Mittel der American Hoechst (Knapsack) aus einem 2:1-Gemisch von Mono- und Di-(C₁₆-C₁₈)Alkylestern von Phosphorsäure; das Natriumsilikat hat ein Na₂O:SiO₂-Verhältnis von 1:2,4; Dowfax 3B2 ist eine 45 %ige wäßrige Lösung von Natriummonodecyl/didecyl-diphenyloxid-disulfonaten, einem bleichfesten anionischen Tensid; STPP ist Natriumtripolyphosphat.

Beispiel

In 28,0 Teilen entsalztem Wasser, das mit einer geringen Menge eines Pigments (z. B. 0,028 Teilen Graphtol Grün, einer 28 % Pigment enthaltenden wäßrigen Paste) vermischt ist, wurden 3,0 Teile K₂CO₃ (dessen Wasserlöslichkeit über 100 Teile pro 100 Teilen Wasser sogar bei 0 °C ist) und 4,0 Teile granuliertes Natriumcarbonat (dessen Wasserlöslichkeit etwa 45 Teile pro 100 bei 35 °C beträgt) gelöst. Die Lösung hatte eine Temperatur von etwa 32,2 °C. Dann wurden 23,116 Teile pulverförmiges STPP mit einem Gehalt von etwa 0,5 % Hydratationswasser zugesetzt, wobei das Gemisch ununterbrochen der Wirkung eines Hochgeschwindigkeits-Dispergiergeräts unterworfen wurde. Die Menge an STPP ist wesentlich größer als die, die in der anwesenden Menge Wasser löslich ist; ihre Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 20 g pro 100 ml bei 25 °C. In diesem Beispiel war das STPP ein nach dem bekannten "Trockenverfahren" hergestelltes Produkt von Monsanto, das einen Gehalt an Phase I von etwa 20 % hatte und wasserfreies STPP enthält, das soweit angefeuchtet ist, daß sein Gehalt an Hydratationswasser 1/2 % oder etwas mehr, z. B. 1 1/2 %, ist. Bei Zugabe von STPP zu der Lösung hydratisiert es schnell und bildet harte, kristalline STPP-Hexahydrat enthaltende Klumpen. (23 Teile STPP haben die Fähigkeit, zur Bildung des Hexahydrats etwa 7 Teile Wasser aufzunehmen). Zuerst ist das Gemisch eine dünne Aufschlammung an ungelöstem STPP in einer Flüssigkeit, die eine übersättigte Lösung ist. Infolge der Hydratationsreaktion steigt die Temperatur und erreicht einen Höhepunkt von etwa 60 °C. Im Verlauf von etwa 3 bis 4 Minuten wird das Gemisch viskoser; seine Viskosität steigt über 20 000 cP (z. B. auf etwa 40 000 bis 50 000 cP, gemessen bei der Aufschlammungstemperatur z. B. mit einem Brookfield RVT, Spindle Nr. 6 bei 10 Umdr./min). Es wird angenommen, daß während des Verfahrens Natriumcarbonat in Form sehr feiner Kristalle aus der Lösungsphase infolge des allgemeinen Ioneneffekts (des Natriums des STPP's) auskristallisiert. Wenn das Gemisch viskos geworden ist, bewirkt der Hochgeschwindigkeits-Disperser ein Vermahlen der Teilchen (z. B. von hydratisiertem STPP) zu einer feinen Teilchengröße, wobei das Vermahlen zum einen durch den erhöhten Energieverbrauch des Dispergiergeräts sowie durch einen zusätzlichen Temperaturanstieg (z. B. auf 65,6 °C, wodurch eine vermehrte Auflösung von Buildersalzen bewirkt wird; diese ihrerseits kristal-

5 lieren beim Abkühlen wieder in feiner Form aus) angezeigt wird. Das Vermahlen wird etwa 5 Minuten nach dem anfänglichen Dickwerden der Aufschlämmung fortgesetzt; während des Vermahlens verschwinden sichtbare Materialklumpen und die Teilchengröße der ungelösten Teilchen wird derart verringert, daß, wie man annimmt, im wesentlichen alle Teilchen Durchmesser von unter 40 Micrometer aufweisen. Dann wurden weitere 13,637

10 Teile Wasser zugegeben, wobei die Viskosität auf weniger als 10 000 cP (z. B. in der Größenordnung von 5000 cp, gemessen wie oben angegeben) sank, wonach 1,11 Teile einer 45%igen wässrigen Lösung an Natriumpolyacrylat (Acrysol LMW-45N mit einem Molekulargewicht von etwa 4500), 3,3 Teile Attagel Nr. 50 und 0,732 Teile weißes TiO₂ (Anatase) Pigment zu dem stark alkalischen Gemisch (dessen pH beträchtlich über

15 9, z. B. 10,5 war) hinzugefügt wurden, während das Gemisch kontinuierlich der Wirkung des Hochgeschwindigkeits-Dispersers ausgesetzt war, der den Ton weitgehend dispergiert (desagglomeriert), so daß das dicke Gemisch homogen wird und ein glattes Aussehen erhält. Dann wurden 2,7 Teile einer 50%igen wäßrigen NaOH-Lösung, 0,16 Teile schaumverhinderndes Mittel (Knapsack LPKN 158), 10,53 Teile einer 47,5 %igen wäßrigen Lösung von Natriumsilikat (Na₂O:SiO₂-Verhältnis 1:2,4), 10,0 Teile einer 12%igen wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit und 0,8 Teile einer 45%igen wäßrigen Lösung eines bleichfesten anionischen Tensids (Dowfax 3B2)

20 zugegeben. Diese Zugaben erfolgten bei beliebigen Mischbedingungen, z. B. unter einfachem Rühren (obwohl es zweckmäßig sein kann, die stark scherende Dispergierungswirkung für dieses Vermischen fortzusetzen). Anschließend wurde das Gemisch einem Mahlvorgang unterworfen, indem man es durch eine Mühlenreihe, wie z. B. einen Tekmar "Dispax Reactor" (der mit einer Spitzengeschwindigkeit von 22 m pro Sekunde arbeitet), führt, der das Gemisch verhältnismäßig kurzzeitig (z. B. kann die Verweilzeit in der Mühle nur 2 Sekunden oder weniger betragen) einer hohen Schergeschwindigkeit unterwirft. Der Haupteffekt hiervon besteht darin, die Tonteilchen weiter zu desagglomerieren, was durch ein deutliches Ansteigen der Fließgrenze, z. B. Ansteigen der Fließgrenze des Gemischs um etwa 33 %, angezeigt wird.

25 Das erhaltene Gemisch ist thixotrop. Man geht davon aus, daß die Teilchengröße der darin befindlichen dispergierten Festteilchen so klein ist, daß etwa 80 Gew.% oder mehr Teilchen Größen unter 10 Mikrometer besitzen. Das Gemisch befindet sich bei einer Temperatur in der Gegend von 48,9 bis 54,4 °C, wobei bei dieser Temperatur die Viskosität desselben größer ist als beispielsweise bei 21,1 °C. Es wurde von dem Mischgefäß (z. B. durch ein Bodenventil, wenn das Gefäß einen konischen Boden besitzt, oder durch ein Seitenventil eines im wesentlichen flachbodigen Mischgefäßes) abgezogen. Etwa 10 % des Gemischs verblieben als "Rückstand" (heel) in dem Gefäß. Wegen ihrer Fließeigenschaften ist es schwierig, die gesamte Zusammensetzung aus dem Gefäß zu

30 entfernen.

Das Produkt besaß die folgenden Eigenschaften:

	Viskosität cP	4400
	Fließgrenze 10 ⁻⁵ N/cm ²	450
35	Kapillardrainagezeit Minuten	6,1
	Zentrifugaltrennung %	12
	Thixotropieindex	4,1

40 Die "Zentrifugaltrennung" wird durch Zentrifugieren gemessen - hierbei wird die Zusammensetzung bei 275 g zentrifugiert, bis es zu keinem weiteren Anwachsen des Volumens der klaren, abgetrennten, flüssigen (kontinuierlichen) Phase kommt - und das Volumen der klaren Flüssigkeitsschicht in Relation zu dem Gesamtvolumen bestimmt.

45 Der "Thixotropieindex" ist das Verhältnis der Viskosität bei 30 Umdr./min zu der bei 3 Umdr./min, gemessen bei Zimmertemperatur mit einem Brookfield HATD Viskosimeter, Spindle Nr. 4, wie in der DE-OS 33 25 503 beschrieben.

Wenn nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben auf das Gewicht bezogen und ist der in den Beispielen genannte Druck atmosphärischer Druck.

50

PATENTANSPRÜCHE

55 1. Wässriges thixotropes Waschmittel, besonders für automatische Geschirrspüler, mit einer flüssigen Phase aus Wasser mit einem Gehalt an Alkalimetalltripolyphosphat, an Tonverdickungsmittel und Chlorbleichmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,01 bis etwa 3 % eines Alkalisalzes einer wasserlöslichen polymeren Carbonsäure enthält.

60 2. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz ein Acrylat ist.

AT 394 389 B

3. Waschmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Acrylat Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 bis 500 000 ist.
- 5 4. Waschmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyacrylat ein Molekulargewicht von 1000 bis 50 000 besitzt.
5. Waschmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Carbonat anwesend ist.
- 10 6. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Carbonat ein Kaliumcarbonat enthält.
7. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Kaliumtripolyphosphat enthält.
8. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es Kaliumpyrophosphat enthält.
- 15 9. Waschmittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ton ein nicht quellender Ton ist.
10. Waschmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ton Attapulgit ist.

20

Hiezu 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1
Beispiel 4

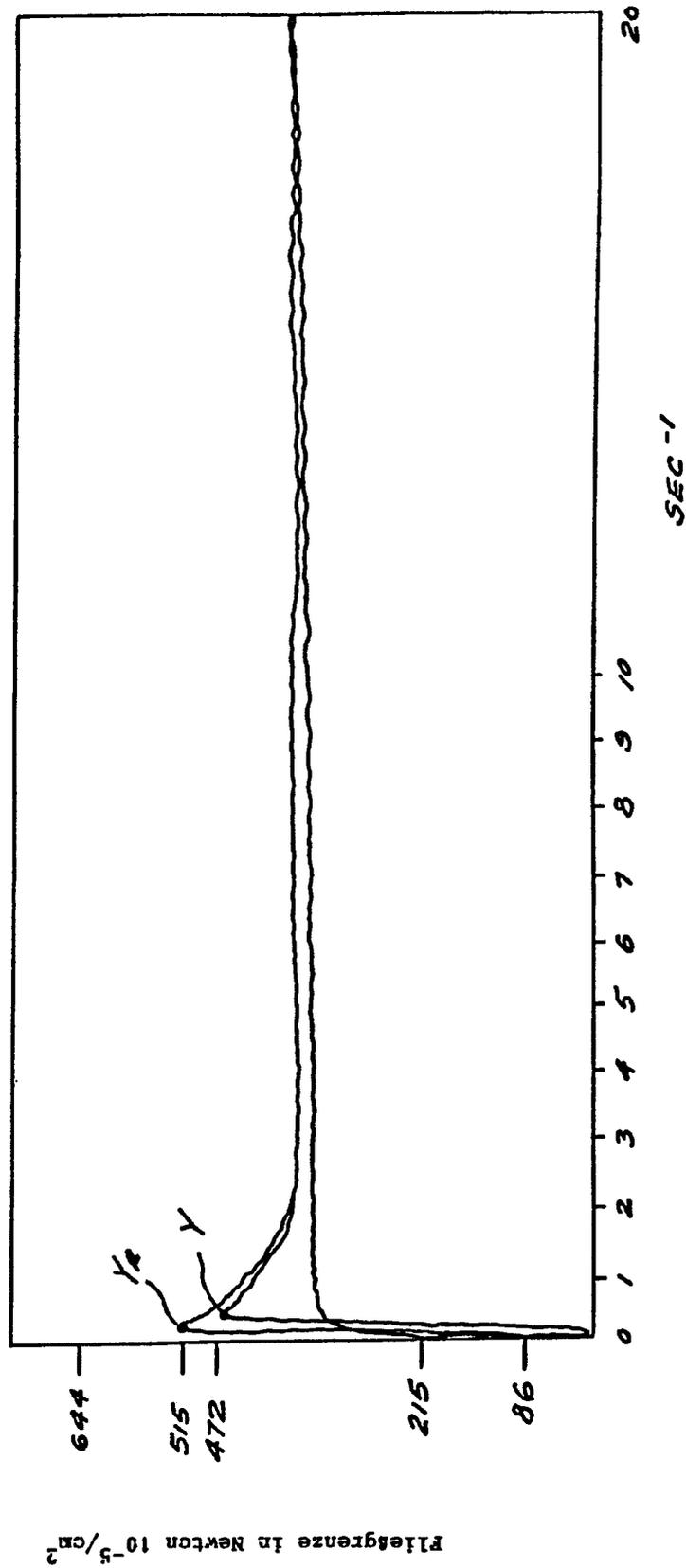


FIG.2
Beispiel 5

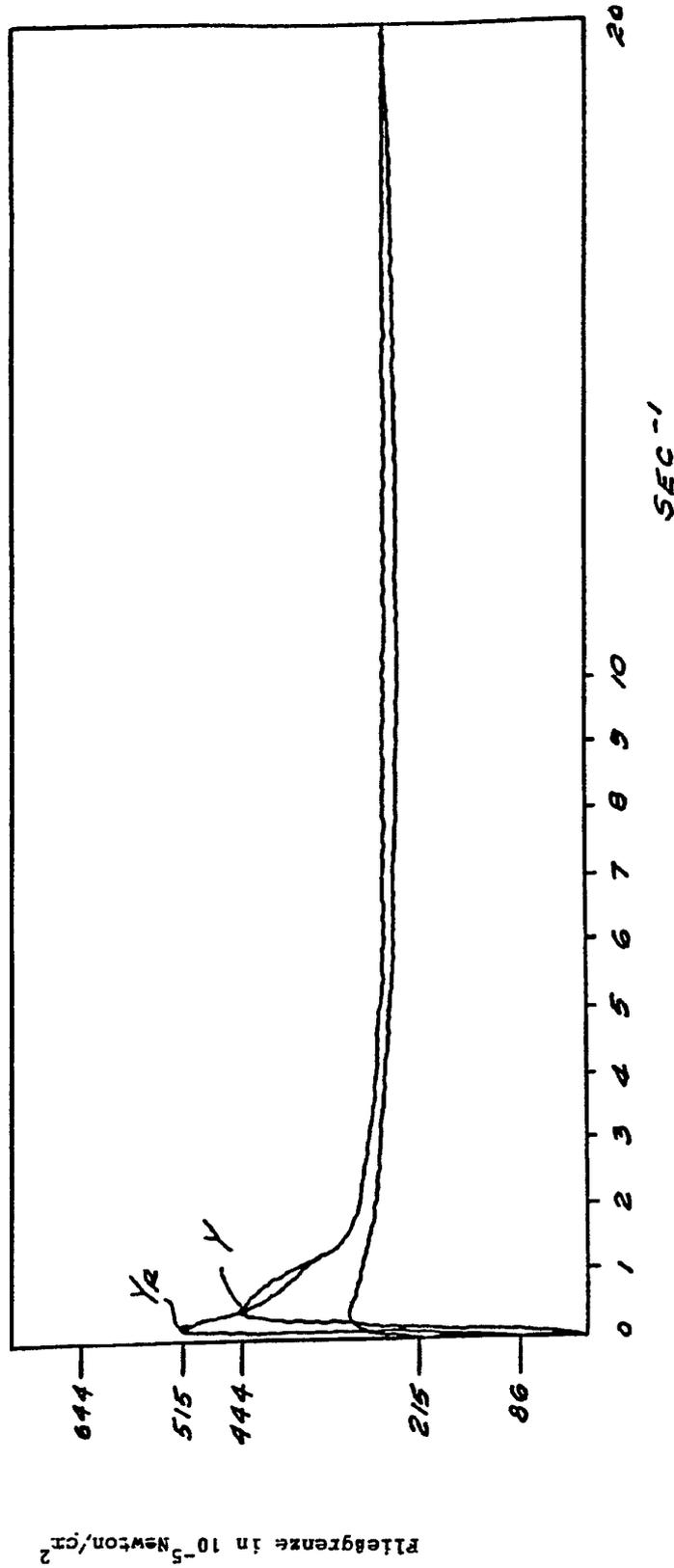
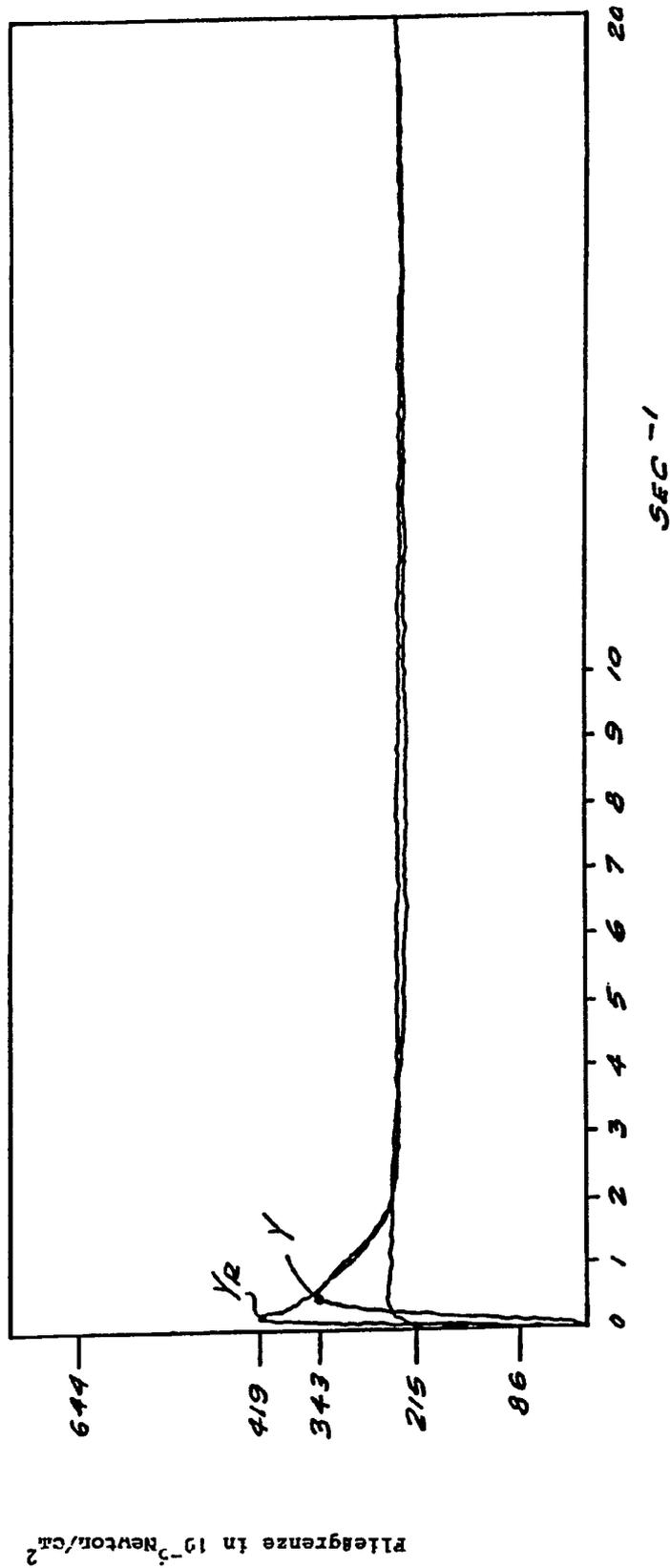


FIG. 3

Beispiel 6



→ | ← = 100 MICRONS = 1,27cm (1/2")



FIG. 4