

**Entwicklung vollständig wasserlöslicher Pulverwaschmittel mit Buildersystemen
auf Basis nachwachsender Rohstoffe**

Abschlussbericht des Entwicklungsprojektes, gefördert unter AZ 24800 von der Deutschen
Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Thomas Herbrich

Dezember 2008



Kontakt:

Fit GmbH Hirschfelde

F&E/Dr. Thomas Herbrich

Am Werk 9

02788 Zittau

Tel.: 035843-263159

e-mail: Thomas.Herbrich@fit.de

06/02

**Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	24800	Referat	21/0	Fördersumme	400.000,00 €
----	--------------	---------	-------------	-------------	---------------------

Antragstitel **Entwicklung vollständig wasserlöslicher Pulverwaschmittel mit Buildersystemen auf Basis nachwachsender Rohstoffe**

Stichworte Verfahren
Wasser

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre	07.12.2006	07.12.2008	

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger Fit GmbH	Tel	035843/263159
	Fax	035843/25382
	Projektleitung	Dr. Thomas Herbrich
Am Werk 9	Bearbeiter	
02788 Hirschfelde		

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die derzeit marktüblichen Pulverwaschmittel auf Zeolithbasis neigen zur Rückstandsbildung auf Textilien, weshalb Verbraucher immer häufiger Flüssigwaschmittel mit höheren Tensidanteilen einsetzen, wodurch wiederum die Abwasserbelastung erhöht wird. Das Ziel des Projektes besteht in der Entwicklung und Untersuchung von wasserlöslichen Buildersystemen auf der Basis von Zitronensäure zum Einsatz in Universalwaschmittelpulvern, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Wesentliche Punkte sind dabei die Errichtung einer

Technikumsanlage zur Abbildung eines kontinuierlichen Herstellungsprozesses sowie die Technikumsversuche zur Agglomeration von Mischungen mit Zitronensäure bzw. deren Salzen. Die Agglomerierung von Mischungen mit großen Anteilen kristallinen Materials ist problematisch und konnte bislang nicht befriedigend gelöst werden. Die Lösung dieses Problems wird daher im Fokus der Technikumsversuche stehen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zunächst sind die Projektierung, der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Technikumsanlage entsprechend der Technologie der Produktionsanlage der fit GmbH (Feuchtagglomeration mit Wirbelschichttrocknung) geplant. Parallel dazu werden im Labormaßstab bereits Vorversuche zur Agglomeration bzw. zur Compoundierung sowie Untersuchungen der Eigenschaften von Mischungen mit hohen Zitratannteilen durchgeführt. Nach der Inbetriebnahme der Technikumsanlage werden zunächst grundlegende Agglomerationsversuche mit den notwendigen Gerüststoffen durchgeführt, um Erkenntnisse über die prinzipielle Vorgehensweise zu erhalten. Nach Auswertung dieser Versuche werden Modellformulierungen für wasserlösliche Pulverwaschmittel erstellt, in der Technikumsanlage bezüglich der Realisierbarkeit geprüft und umfassend hinsichtlich Eigenschaften und Waschvermögen (Waschtests) charakterisiert. Aus den Erkenntnissen sollen komplette Universalwaschmittelformulierungen auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Zitronensäure erstellt werden, die bezüglich der verbraucher- und umweltrelevanten Eigenschaften (Rückstandsbildung/Tensidanteil) Vorteile gegenüber marktüblichen Flüssig- und Pulverwaschmitteln aufweisen. Umweltziel ist dabei eine Verringerung der Abwasserbelastung gegenüber den Produkten des Standes der Technik.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des Projektes wurde eine Technikumsanlage zur kontinuierlichen Agglomeration von Waschmittelinhaltstoffen errichtet und erfolgreich in Betrieb genommen. Bei der Technikumsanlage handelt es sich um eine Nachbildung der hauseigenen Produktionsanlage ca. im Maßstab 1:10. Dadurch wurde eine realistische Abbildung des Produktionsprozesses in einem ökonomisch vertretbaren Maßstab möglich. Durch die umfangreichen Agglomerationsversuche mit Waschmittelformulierungen auf Basis von Zitronensäure konnten grundlegende Erkenntnisse über die Möglichkeiten der Herstellung von Agglomeraten mit Anteilen von bis zu

30% Trinatriumcitrat gewonnen werden. Daraus resultierte eine Formulierungsstrategie, die die Herstellung praxistauglicher Waschpulver in der gewünschten Zusammensetzung erlaubt. Die durchgeführten Leistungstests der Rezepturen bestätigten die in der Aufgabenstellung postulierten, anwendungstechnischen Vorteile eines wasserlöslichen Buildersystems auf Zitronensäure-Basis hinsichtlich der Rückstandsfreiheit und zeigten in den branchenüblichen Tests mindestens gleichwertige, bei einigen Schmutzarten aber deutlich bessere Waschleistungen als herkömmliche Vergleichsprodukte.

Abschließend wurden interne Tests entsprechend den Vorgaben zur Erlangung des europäischen Umweltzeichens für Waschmittel durchgeführt und die Unterlagen zur Erlangung des Ecolabels eingereicht sowie ein externer Leistungstest durch ein unabhängiges Testinstitut in Auftrag gegeben. Die im vorliegenden Projekt entwickelten Formulierungen sind die ersten Waschmittel, für die in der Bundesrepublik Deutschland das europäische Umweltzeichen vergeben wird.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen sind wasserlösliche Pulverwaschmittel mit Buildersystemen auf Basis von Zitronensäure herstellbar und erreichen bzw. übertreffen die Leistung der Marktprodukte des Standes der Technik.

Ein unerwartetes Problem stellte die allgemeine Preisentwicklung der Rohstoffe im Projektzeitraum dar. So stieg der Preis von Zitronensäure im Jahr 2008 kurzfristig um ca. 50%. Dadurch wurde die Gesamtkalkulation äußerst negativ beeinflusst. Derzeit ist am Rohstoffmarkt eine leichte Entspannung zu verzeichnen. Es bleibt abzuwarten, wie sich die Situation weiter entwickelt. Eine Stellungnahme dazu ist derzeit von den Rohstoffherstellern nicht zu erhalten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die fit GmbH ist aktives Mitglied in verschiedenen firmenübergreifenden Gremien der Branche, wie z.B. dem Industrieverband für Körperpflege und Waschmittel (IKW) sowie der Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelhersteller (SEPAWA). Derzeit laufen die Vorbereitungen zur Publikation der Ergebnisse des Projektes in entsprechenden Zeitschriften (SÖWF-Journal, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Hrsg. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH). Weiterhin sind Vorträge im Rahmen von Fachtagungen (SEPAWA-Kongress bzw. Regionaltagungen) geplant bzw. bereits in Bearbeitung.

Fazit

Die im Projekt durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der gewählte Ansatz ein erhebliches Potential zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit von Waschmitteln und zur Verringerung der Umweltbelastung bietet.

Im Rahmen des Projektes entwickelte Waschmittelformulierungen sind in den marktüblichen Leistungskriterien verglichen mit den herkömmlichen Pulverprodukten mindestens gleichwertig, weisen aber den wesentlichen Nachteil von Waschpulvern hinsichtlich der Rückstandsbildung auf Textilien nicht auf. Gegenüber Flüssigwaschmitteln sind die Formulierungen des Projektes sowohl in der Produktleistung als auch in der Umweltverträglichkeit deutlich überlegen. Bei Verwendung von Formulierungen auf Basis von Zitronensäure kann auf Zeolithe völlig verzichtet werden. Selbst die hohen Anforderungen für die Vergabe des europäischen Umweltzeichens für Waschmittel (2003/200/EG) bezüglich umweltverträglicher Inhaltsstoffe und Produktleistung können mit den entwickelten Formulierungen erreicht werden.

Die Formulierungen sind mit energiesparender Technologie (Wirbelschicht-agglomeration) in akzeptabler Qualität und Stabilität im Technikumsmaßstab herstellbar.

Bezüglich der Rohstoffkosten besteht hohe Unsicherheit. Derzeit (Stand 12/08) sind Rezepturen auf Zitronensäure-Basis gegenüber vergleichbaren Zeolith-Rezepturen um ca. 10-15% teurer.

Verbesserungspotential besteht noch bezüglich der eingesetzten Polycarboxylate. Die Leistungsfähigkeit von biologisch abbaubaren Alternativen zur Dispergierung von Ca/Mg-Carbonat ist in Citratwaschmitteln derzeit ungenügend, so dass hier noch auf herkömmliche Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere zurückgegriffen werden muss.

Die im Projektantrag formulierte Möglichkeit der Wassereinsparung bei modernen Waschmaschinen bleibt ein weiterer offener Punkt. In allen Waschversuchen benötigten die entwickelten Formulierungen nur die programmtechnisch festgelegte Mindestzahl von Spülgängen. Eine weitere Reduzierung erscheint möglich, erfordert jedoch die Zusammenarbeit mit den Geräteherstellern, da dafür die Programme entsprechend modifiziert werden müssten.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt ☐ An der Bornau 2 ☐ 49090 Osnabrück ☐ Tel 0541/9633-0 ☐ Fax 0541/9633-190 ☐ <http://www.dbu.de>

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	7
2	Verzeichnis von Bildern, Diagrammen und Tabellen	8
2.1	Abbildungsverzeichnis	8
2.2	Verzeichnis der Diagramme	8
2.3	Tabellenverzeichnis	8
3	Verzeichnis von Begriffen und Abkürzungen	9
4	Zusammenfassung	10
5	Einleitung	11
6	Ergebnisse und Diskussion	14
6.1	Aufbau und Funktionsprinzip der Technikumsanlage	14
6.2	Durchführung der Agglomerierversuche	16
6.2.1	Technikumsversuche zur Agglomeration von Gerüststoffen	16
6.2.2	Herstellung von zeolithfreien Basiswaschmittelformulierungen	17
6.2.3	Herstellung kompletter Waschmittelformulierungen	18
6.3	Waschtests	18
6.3.1	Bestimmung der Primärwaschleistung	18
6.3.2	Rückstandsbildung an Textilien	21
6.3.3	Gewebeschonung	24
6.3.4	Farbübertragungsverhinderung	24
6.4	Untersuchungen zum CBV bzw. CDK von Buildersystemen	25
6.5	Entwicklung des Standes der Technik im Projektzeitraum	32
7	Schlussfolgerungen	32
7.1	Vergleich des Projektverlaufes mit der Planung	32
7.2	Bewertung der Vorhabensergebnisse	33
7.3	Weitere Schritte	34
7.4	Veröffentlichung der Vorhabensergebnisse	35
8	Experimentelles	36
8.1	Bestimmung der Waschwirkung	36
8.2	Reißkraftverlust	37
8.3	Anorganische Inkrustierung	37
8.4	Organische Inkrustierung	38
8.5	Farbübertragungsverhinderung (nur Colorwaschmittel)	38
9	Literatur- und Quellenverzeichnis	40

2 Verzeichnis von Bildern, Diagrammen und Tabellen

2.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fließbild der Technikumsanlage.....	15
Abbildung 2	Waschlabor der fit GmbH	19
Abbildung 3	sichtbare Zeolith-Rückstände auf schwarzen Baumwoll-Textilien	22
Abbildung 4	Messplatz zur CBV-Bestimmung.....	26

2.2 Verzeichnis der Diagramme

Diagramm 1	Schmutzentfernung durch Vollwaschmittelformulierungen	20
Diagramm 2	Schmutzentfernung durch Colorwaschmittel-Formulierungen	20
Diagramm 3	Abhängigkeit der Teeschmutzentfernung vom pH-Wert.....	21
Diagramm 4	Inkrustierung von Waschmittelrückständen durch Colorwaschmittel nach 10 Waschzyklen (40°C, 14°dH)	23
Diagramm 5	pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziationsformen der Kohlensäure....	27
Diagramm 6	Calciumbindevermögen von Trinatriumcitrat in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert.....	28
Diagramm 7	CBV einer Citrat/Copolymer-Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert.....	29
Diagramm 8	CBV einer Citrat/Polyasparaginsäure-Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert.....	30
Diagramm 9	CBV verschiedener Citrat/Polymer- bzw. Citrat/Komplexbildner- Kombinationen bei 40°C.....	30
Diagramm 10	CBV verschiedener Citrat/Polymer- bzw. Citrat/Komplexbildner- Kombinationen bei 60°C.....	31

2.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Steuerrezeptur eines Citratcompounds mit ca. 30% Trinatriumcitrat ...	16
Tabelle 2	anorganische Rückstände im Ecolabel-Performance-Test	24
Tabelle 3	Ergebnisse der Reißkraftbestimmungen an Baumwollgeweben	24

3 Verzeichnis von Begriffen und Abkürzungen

Acr-MalCop	Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer
Builder	Gerüststoff
CBV	Calciumbindevermögen
CDK	Calciumcarbonat-Dispergierkapazität
CWM	Colorwaschmittel
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
GefStoffVO	Gefahrstoffverordnung
GLDA	L-glutamatediacetate
IEC	Internationale Elektrotechnische Kommission,
IKW	Industrieverband für Körperpflege und Waschmittel
MAP	Maximum Aluminium P
MGDA	Methylglycindiessigsäure
Pasulf	Polyacrylat sulfoniert
Polyasp	Polyasparaginsäure
SEPAWA	Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelhersteller
Tensid	(lat. <i>tensus</i> „gespannt“), Substanzen, die die Oberflächen- spannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen
UWM	Universalwaschmittel
WfK	Wäschereiforschungsinstitut Krefeld
WM	Waschmittel
WRMG	Wasch- und Reinigungsmittelgesetz
Zeolith	kristalline Alumosilikate, die in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen aber auch synthetisch hergestellt werden können.

4 Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes bestand in der Entwicklung und Untersuchung von wasserlöslichen Buildersystemen auf der Basis von Zitronensäure zum Einsatz in Universalwaschmittelpulvern. Durch den Ersatz der wasserunlöslichen Zeolithe durch Trinatriumcitrat sollte der Hauptnachteil der Waschpulver, die Rückstandsbildung auf Textilien, beseitigt werden um die Flüssigwaschmittel mit ökologisch schlechterem Profil und schlechterer Waschleistung zurückzudrängen. Im Rahmen des Projektes wurde eine Technikumsanlage zur kontinuierlichen Agglomeration von Waschmittelinhaltstoffen errichtet und erfolgreich in Betrieb genommen. Dadurch wurde eine realistische Abbildung des Produktionsprozesses in einem ökonomisch vertretbaren Maßstab möglich. Durch die Agglomerationsversuche konnten grundlegende Erkenntnisse über die Möglichkeiten der Herstellung von Agglomeraten mit Anteilen von bis zu 30% Trinatriumcitrat gewonnen werden. Daraus resultierte eine Formulierungsstrategie, die die Herstellung praxistauglicher Waschpulver in der gewünschten Zusammensetzung erlaubt. Die Leistungstests der Rezepturen bestätigten die in der Aufgabenstellung postulierten, anwendungstechnischen Vorteile eines wasserlöslichen Buildersystems auf Zitronensäure-Basis hinsichtlich der Rückstandsfreiheit und zeigten in branchenüblichen Tests mindestens gleichwertige, z.T. aber deutlich bessere Waschleistungen als herkömmliche Vergleichsprodukte.

Abschließend wurden interne Tests entsprechend den Vorgaben zur Erlangung des europäischen Umweltzeichens für Waschmittel durchgeführt und nach positivem Abschluss die Unterlagen zur Erlangung des Ecolabels eingereicht sowie ein externer Leistungstest durch ein unabhängiges Testinstitut in Auftrag gegeben.

Die im Projektantrag formulierten Hauptziele wurden vollständig erreicht. Mit den gewonnenen Erkenntnissen sind wasserlösliche Pulverwaschmittel mit Buildersystemen auf Basis von Zitronensäure herstellbar und erreichen bzw. übertreffen die Leistung der Marktprodukte des Standes der Technik. Als Ziel für weiterführende Untersuchungen zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit besteht der Ersatz der biologisch nicht abbaubaren Polycarboxylate durch abbaubare Alternativen. Deren Leistungsvermögen erwies sich im Rahmen des Projektes unter den gewählten Bedingungen noch als ungenügend.

Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen AZ 24800 gefördert.

5 Einleitung

Die derzeit im deutschen Markt befindlichen Waschmittelpulver des Standes der Technik enthalten infolge des freiwilligen Phosphatverzichtes der Waschmittelindustrie in der Regel wasserunlösliche Zeolithe in Anteilen von ca. 25-40% als Gerüststoffe (Builder). Hauptaufgabe der Builder ist die Enthärtung des Wassers durch Bindung von Kalzium- und Magnesiumionen. Die verwendeten Zeolithe neigen allerdings wegen ihrer Unlöslichkeit zur Rückstandsbildung auf Textilien. Deswegen ist in den letzten Jahren ein verstärkter Trend bei den Verbrauchern zur Verwendung von Flüssigwaschmitteln zu verzeichnen, die wiederum zu einer erhöhten Tensidbelastung des Abwassers aus Privathaushalten führen. Die Marktanteile der Flüssigwaschmittel am Universalwaschmittelmarkt haben sich seit dem Jahr 2000 mehr als verdoppelt und lagen im 1. Halbjahr 2008 bei 30,1%¹.

Da marktübliche Flüssigwaschmittel keine oder nur sehr geringe Anteile von speziellen Gerüststoffen zur Wasserenthärtung enthalten, müssen sie einen deutlich (ca. 30-50%) höheren Tensideinsatz pro Waschgang als Pulverprodukte aufweisen, um einigermaßen befriedigende Waschleistungen zu erzielen. Aktuell erreichen Flüssigwaschmittel in der Regel dennoch eine schlechtere Waschleistung als Pulverwaschmittel². Trotzdem setzen die Waschmittelhersteller vorrangig auf Flüssigwaschmittel und bewerben diese verstärkt.

Derzeit werden in Deutschland pro Jahr ungefähr 400.000 Tonnen Universalwaschmittel verbraucht. Wenn es gelingt, den Trend zur Verwendung von Flüssigwaschmitteln umzukehren, könnte allein bei einer Senkung der Flüssig-Marktanteile auf das Niveau des Jahres 2000 der Tensideintrag aus privaten Haushalten ins Abwasser um ca. 6.000t /a verringert werden.

Die aus ökologischer Sicht notwendige Aufgabe besteht folglich in der Entwicklung eines leistungsfähigen, umweltverträglichen und möglichst gut wasserlöslichen Buildersystems für den Einsatz in Pulverwaschmitteln, um die anwendungstechnischen Nachteile der Waschpulver zu beseitigen und die Waschkraft zu erhalten. Als weitere Rahmenbedingungen stehen dabei eine marktübliche Konsistenz des Pulvers sowie ein marktüblicher Preis des Produktes.

Die grundlegende Idee des vorliegenden Projektes war der Einsatz von Zitronensäure bzw. deren Salze als Hauptbuilder und somit die Entwicklung und

Untersuchung von Buildersystemen auf der Basis von Zitronensäure zum Einsatz in Universalwaschmittelpulvern.

Bei Zitronensäure handelt es sich um einen nachwachsenden Rohstoff, der im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel als Kalklöser bisher vorrangig in sauren Haushalreinigern eingesetzt wird. Die zur Herstellung von Zitronensäure notwendige Energie ist verfahrensspezifisch deutlich geringer als die zur Zeolithherstellung benötigte.

Exkurs: Herstellung von Zitronensäure und Zeolith

Zitronensäure wird durch einen Fermentationsprozess hergestellt. Dabei werden kohlenhydratreiche Substrate wie z.B. Melasse, Maisstärkehydrolysat, Zucker oder Glucosesirup durch den Schimmelpilz *Aspergillus niger* in Zitronensäure konvertiert. Das Substrat wird zunächst sterilisiert und mit dem *Aspergillus niger* beimpft. Nach der Fermentation wird der organische Feststoff (mycelium) abgetrennt. Die Zitronensäure wird durch Ausfällung mit Kalk aus der Fermentationsmischung entfernt. Das Calciumcitrat wird durch Behandlung mit Schwefelsäure aufgelöst, wobei Gips (CaSO_4) ausfällt. Die resultierende Zitronensäurelösung wird durch Ionenaustausch und Behandlung mit Aktivkohle gereinigt. Zur Gewinnung der kristallinen Zitronensäure wird schließlich das Wasser entfernt.

Die derzeit in der Waschmittelherstellung eingesetzten Zeolithe vom Typ 4A bzw. P werden in einem Hydrothermalverfahren aus SiO_2 (Quarzsand) und Natronlauge sowie nachfolgender Ausfällung mit Natriumaluminat hergestellt. Beim Hydrothermalverfahren handelt es sich um eine druckunterstützte Auflösung des eingebrachten SiO_2 bei einer Temperatur von ca. 200°C . Nach der Ausfällung mit Natriumaluminat wird die Suspension filtriert, das Pulver gewaschen sowie in Tunnel- oder Drehrohtrockner bzw. durch Sprühtrocknen getrocknet. Neben dem eigentlichen Herstellungsverfahren beeinflusst die Herstellung der Natronlauge (Chlor-Alkali-Elektrolyse) dabei als energieintensiver Schritt wesentlich die Energiebilanz.

Zitronensäure ist physiologisch unbedenklich und als eine der wenigen Substanzen in der Lebensmittelindustrie unbeschränkt zugelassen. Als energiereiches Zwischenprodukt des Zitronensäure-Zyklus ist Zitronensäure sehr leicht abbaubar. Das bedeutet einen zusätzlichen Vorteil gegenüber Zeolithen, die zwar ebenfalls physiologisch unproblematisch, aber nicht biologisch abbaubar sind und als Sediment in den Kläranlagen entfernt werden müssen. Der Gesamteintrag an

Zeolithen aus privaten Haushalten ins Abwasser betrug 2007 in Deutschland ca. 90.000t/a³. Ein Wechsel auf zeolithfreie, wasserlösliche Buildersysteme bietet hier ein erhebliches Potential zur Umweltentlastung.

Die technologische Umsetzung von Rezepturen auf Basis von Zitronensäure stellt jedoch eine Herausforderung dar, da die existierenden Technologien für eine kostengünstige Einarbeitung großer Anteile kristalliner Materialien in herkömmlichen Rezepturen nicht geeignet sind.

In der fit GmbH konnten bisher die dafür notwendigen Versuche aufgrund des Fehlens einer entsprechenden Technikumsanlage, die einen kontinuierlichen Herstellungsprozess abbildet, nicht ökonomisch sinnvoll durchgeführt werden. Die hauseigene Produktionsanlage ist für grundlegende Versuche ungeeignet, da für einen stabilen kontinuierlichen Betrieb eine Chargengröße von mindestens 5-10t notwendig ist.

Im Mittelpunkt des Projektes stand deshalb zunächst die Errichtung einer Technikumsanlage zur kontinuierlichen Agglomerierung von Waschmittelrohstoffen in der Wirbelschicht, die die Produktionsanlage der fit GmbH möglichst exakt abbildet.

Parallel wurden entsprechende Laborversuche zur Ermittlung optimaler Rezepturen durchgeführt, die teilweise überraschende Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit derartiger Systeme lieferten. Nach Fertigstellung der Technikumsanlage wurden umfangreiche Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt, um insbesondere die Probleme bei der Agglomerierung von Mischungen mit großen Anteilen kristallinen Materials (Zitronensäure bzw. deren Salze) zu lösen.

Das Ziel des vorliegenden Projektes lag letztendlich in der Bereitstellung von Waschmittel-Formulierungen mit verbesserter Umweltverträglichkeit, ohne dabei Kompromisse hinsichtlich der Waschleistung in Kauf zu nehmen. Nach der Philosophie der fit GmbH haben umweltverträglichere Produkte nur eine Chance im Markt, wenn sie in allen Gebrauchswerteigenschaften mindestens gleich gut wie aktuelle Marktprodukte sind.

Bei allen Aktivitäten wurde daher streng auf eine dem Stand der Technik entsprechende Performance geachtet. Dafür wurde akzeptiert, dass u.U. Inhaltsstoffe mit besserem ökologischen Profil nicht verwendbar sind, wenn sie in der Formulierung ihre Funktion nicht oder nur ungenügend erfüllen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Technikumsanlage

Die zu errichtende Technikumsanlage sollte den Herstellungsprozess in der Produktionsanlage der fit GmbH möglichst exakt abbilden. Kernpunkt dieses Herstellungsprozesses ist die kontinuierliche Agglomeration von Waschmittelrohstoffen in einem Wirbelschichttrockner. Diese Technologie unterscheidet sich wesentlich von herkömmlichen Sprühtrocknungsanlagen. Insbesondere beträgt der Energieverbrauch der modernen Wirbelschichttechnologie nur ca. 15-20% des Energieverbrauches bei der Sprühtrocknung. In Zusammenarbeit mit der Fa. Hosokawa Micron wurde eine entsprechende Technikumsanlage mit einer Kapazität von ca. 500-1000kg/Stunde im kontinuierlichen Betrieb projektiert und aufgebaut. Das entspricht etwa dem Maßstab 1:10 der hauseigenen Produktionsanlage. Das Fließbild der Anlage ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Mittelpunkt der in 3 Etagen aufgebauten Anlage stehen der kontinuierliche Mischer vom Typ Flexomix und der darunter befindliche Wirbelschichttrockner. Zunächst werden die pulverförmigen Rohstoffe separat vorgemischt. Dafür wird ein Chargenmischer (1) vom Typ Vrieco-Nauta genutzt. Die Vormischung wird aus einem Vorratsbehälter (2) kontinuierlich über eine Differentialdosierwaage (3) der Fa. Brabender in den kontinuierlich arbeitenden schnell laufenden Mischer (4) vom Typ Flexomix 160 dosiert. Dort werden die flüssigen Bestandteile kontinuierlich auf die Pulverrohstoffe aufgesprüht und mit ca. 2000U/min intensiv vermischt. Das feuchte Pulver fällt in den Trockner (5) und wird dort unter Kompaktierung durch einen ca. 100-130°C heißen Luftstrom getrocknet und anschließend ausgetragen. Die Abluft wird in einem Filter (6) von mitgerissenen Staubpartikeln gereinigt.

Für flüssige Rohstoffe bzw. Vormischungen wurden 2 beheizbare 100l-Rührbehälter (7) auf Wiegezellen installiert. Die gesamte Anlage wird über eine Prozessteuerung kontrolliert, wobei sowohl ein manueller als auch ein semiautomatischer Betrieb möglich ist.

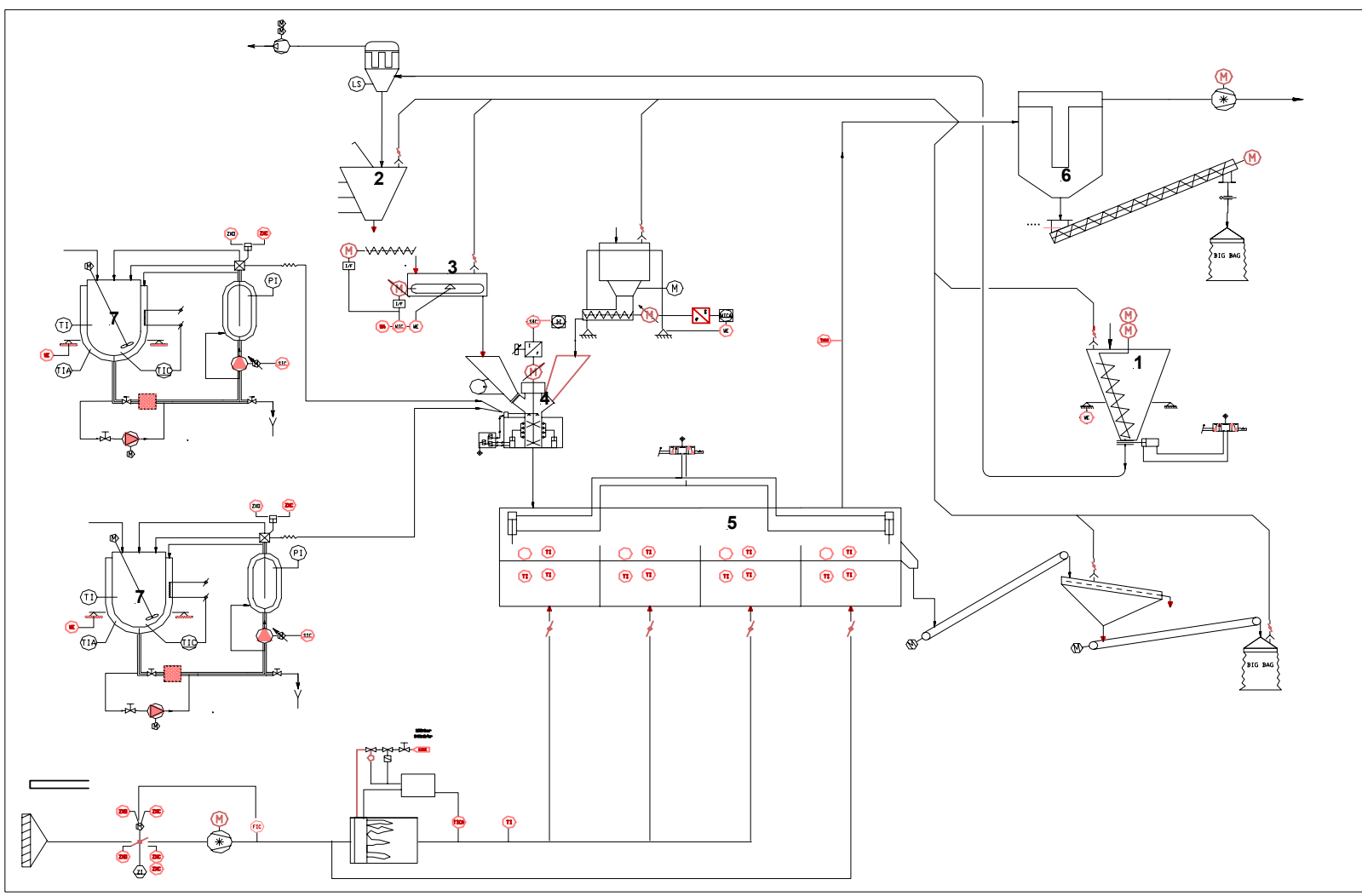


Abbildung 1: Fließbild der Technikumsanlage

6.2 Durchführung der Agglomerierversuche

6.2.1 Technikumsversuche zur Agglomeration von Gerüststoffen

Das Ziel der Waschpulverherstellung besteht unabhängig von der Technologie darin, aus verschiedenen Rohstoffen unterschiedlichster Konsistenz ein homogenes, staubfreies und stabiles Granulat mit guten Löseeigenschaften zu generieren⁴.

Zur Gewinnung grundlegender Erkenntnisse wurden zunächst Versuche mit Modellrezepturen durchgeführt. Dabei stand die Herstellung von stabilen Agglomeraten mit möglichst hohen Zitratananteilen als Ziel im Vordergrund. Das sollte erreicht werden, indem wasserfreie Zitronensäure und Soda trocken in einem Verhältnis vermischt werden, welches bei der Reaktion überwiegend nur zur Bildung von Natriumhydrogencarbonat aus Soda führt. Daher wurde zunächst mit Soda-Überschuss experimentiert. Die Mischungen wurden in der Technikumsanlage mit Wasser bzw. wässrigen Polymerlösungen sowie ggf. mit weiteren flüssigen Waschmittelinhaltsstoffen besprüht und anschließend getrocknet. In Vorversuchen wurde bereits festgestellt, dass der Wasseranteil erheblichen Einfluss auf die Granulierung hat. Es muss einerseits genügend Wasser zum Start der Reaktion vorhanden sein, andererseits darf der Wasseranteil nicht zu einer vollständigen Reaktion der Zitronensäure mit Soda führen. Die besten Ergebnisse wurden bei zusätzlichen Wasseranteilen von 3-5% erreicht.

Rohstoffeinsatz					
	Soll in %	Soll in kg			
Gesamt Dosierung	100,00	800,00			
Dosierung Pulver in %	81,50	652,00			
Dosierung Polymer in %	18,50	148,00			
Rohstoffe	[%]	[kg]	kg Rk-Prod. nach Trocknung	%	Endrezeptur
Zitronensäure wasserfrei	20,00	160,00	160,00	30,78	Trinatriumcitrat
Soda	47,50	380,00	380,00	46,53	Bicarbonat/Soda
Na ₂ SO ₄	14,00	112,00	112,00	16,03	Na ₂ SO ₄
Wasser	4,00	32,00	0,00	0,00	
Polycarboxylatlösung 40%ig	14,50	116,00	46,40	6,64	Polycarboxylat
Summe	100,00	800,00	698,40	100,00	Summe

Tabelle 1 Steuerrezeptur eines Citratcompounds mit ca. 30% Trinatriumcitrat

Tabelle 1 zeigt eine Beispielrezeptur, die in der Technikumsanlage erfolgreich granuliert wurde. Das Verhältnis der Moläquivalente (Zitronensäure : Soda) beträgt in diesem Fall 1 : 3. Die Untersuchungen zeigten, dass das Verhältnis zwischen Soda und Zitronensäure für den Erfolg der Agglomeration nur untergeordnete Bedeutung hat. Bei Einhaltung der optimalen Anlagenparameter lassen sich stabile Agglomerate auch mit nichtstöchiometrischen Verhältnissen zwischen Zitronensäure und Soda erhalten. Die kristalline Zitronensäure wird dabei nur oberflächlich neutralisiert und bei Trocknung mit dem sich bildenden Trinatriumcitrat umhüllt (gecoatet). Auf diese Weise konnten auch Rezepturen bis zu einem Verhältnis Zitronensäure : Soda = 1:1 agglomeriert werden.

Die Agglomerationsversuche führten zu stabilen Agglomeraten, deren Eigenschaften sich für einen Einsatz als Waschmittelpulver als akzeptabel erwiesen. Daher wurde im nächsten Schritt versucht, komplette Basisformulierungen für Waschmittel herzustellen.

6.2.2 Herstellung von zeolithfreien Basiswaschmittelformulierungen

Zur Erzielung guter Waschergebnisse enthalten Waschpulver u.a. als Hauptbestandteile verschiedene Tenside, wobei in der Regel eine Kombination aus anionischen und nichtionischen Tensiden verwendet wird. In modernen Universalwaschpulvern beträgt der Gesamttensidanteil ca. 20%. Flüssige Universalwaschmittel benötigen zur Erzielung akzeptabler Waschergebnisse höhere Tensidanteile (ca. 30%), da sie keine Inhaltsstoffe zur effektiven Bindung der Härtebildner enthalten, die das Waschergebnis negativ beeinflussen.

Obwohl eine Reihe von Waschmitteltensiden auch bereits in granulierter Form angeboten wird, werden zur Herstellung von Pulverwaschmitteln die Tenside aus Kostengründen möglichst in flüssiger Form eingesetzt. Dafür benötigt man Gerüststoffe, die ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen aufweisen. In herkömmlichen Waschpulvern übernehmen Zeolithe diese Funktion. Die kommerziell angebotenen Zeolith-Typen (4A bzw. MAP) besitzen eine sehr große innere Oberfläche und können bis zu 60% ihres Eigengewichtes an Flüssigkomponenten unter Erhalt der Pulvereigenschaften (insbesondere der Fließfähigkeit) aufnehmen. In zeolithfreien Formulierungen fehlt ein solcher Gerüststoff. Durch feinteilige Inhaltsstoffe mit niedrigem Schüttgewicht (Soda, „leichtes“ Natriumsulfat) kann dieser Mangel teilweise behoben werden. Trotzdem besteht bei der Lagerung die Gefahr des „Ausblutens“ der flüssigen Bestandteile. Dabei kann eine vorwiegend schwerkraftgetriebene Migration der Tenside in den unteren Bereich des

Agglomerates erfolgen, wodurch dort die Tensidkonzentration erhöht und die Rieselfähigkeit zunehmend eingeschränkt wird. Daher ist die Verwendung von Bestandteilen mit höherem Schmelzpunkt vorteilhaft. Dies ist wiederum mit einem erhöhten apparativen Aufwand verbunden, da zur Gewährleistung eines störungsfreien, kontinuierlichen Betriebs die gesamte Flüssigdosierung bei erhöhter Temperatur gehalten werden muss. Nach den Erkenntnissen der Technikumsversuche können bei geeigneter Rohstoffauswahl bis ca. 25% Flüssigrohstoffe in die Formulierung eingearbeitet werden.

6.2.3 Herstellung kompletter Waschmittelformulierungen

Waschmittel enthalten neben den Hauptbestandteilen eine Reihe von Komponenten, die temperaturempfindlich sind und deshalb während des Agglomerations- bzw. Trocknungsvorganges noch nicht enthalten sein dürfen. Darunter zählen z.B. Na-Percarbonat (Bleichmittel), alle Arten von Enzymen und Duftstoffe. Zur Einarbeitung dieser Rohstoffe ist deshalb ein separater Mischvorgang notwendig, der idealerweise ebenfalls kontinuierlich z.B. mittels eines Flexomix-Mischers analog Pkt. 6.2.2, allerdings ohne nachfolgenden Trocknungsschritt erfolgt. Art und Anteile der zugemischten Komponenten sind von der geforderten Produktleistung abhängig und können über einen weiten Bereich variiert werden. Im Rahmen des Projektes wurden dabei vorrangig Rohstoffe entsprechend dem Stand der Technik verwendet. Darauf soll in diesem Bericht nicht näher eingegangen werden.

6.3 Waschtests

6.3.1 Bestimmung der Primärwaschleistung

Die primäre Aufgabe der Waschmittel besteht in der Entfernung einer breiten Vielfalt von Verschmutzungen aus Textilien. Die Verschmutzungen lassen sich in folgende 4 Kategorien einteilen, wobei Überlappungen möglich sind:

- Partikelschmutz (Erde, Ruß)
- Fettschmutz (Hautfett, Lebensmittelfette und -öle, Schmiermittel)
- Bleichbarer Schmutz (Tee, Kaffee, Rotwein, Obstsaft, Gras)
- Enzymspezifischer Schmutz, z.B.:
 - Proteinhaltiger Schmutz (Blut, Milch, Ei)
 - Stärkehaltiger Schmutz (Reis, mehlhaltige Lebensmittel)
 - Fetthaltige Kosmetika (Lippenstift)
 - Verdickte Lebensmittel (enthalten z.B. Guar Gum)



Abbildung 2 Waschlabor der fit GmbH

Zum Vergleich der Waschleistung sind umfangreiche Versuche unter standardisierten Bedingungen notwendig. Die Waschversuche innerhalb dieses Projektes wurden in handelsüblichen Waschmaschinen gemäß Versuchsbeschreibung (s. Pkt 8) durchgeführt. Dabei wurde die Waschleistung sowohl mit Marktprodukten als auch mit Standardwaschmittelformulierungen verglichen. Zusätzlich wurden Modellwaschversuche in Laborwaschgeräten (Linitest, Launder-O-meter) durchgeführt um spezielle Einzeleffekte wie z.B. die Verhinderung der Farbübertragung zu prüfen.

Bezüglich der Schmutzentfernung sollte mit den Citratformulierungen die Leistung marktüblicher Produkte mindestens erreicht werden. In den Diagrammen 1 und 2 sind Messwerte ausgewählter Anschmutzungen dargestellt. Bei einigen Anschmutzungen werden die Werte von handelsüblichen Produkten sogar deutlich übertroffen. Bei den Waschversuchen konnte sowohl bei Vollwaschmitteln als auch bei bleichmittelfreien Colorwaschmitteln insgesamt eine konkurrenzfähige Performance der Schmutzentfernung erreicht werden.

Um weitere Aussagen über die Wirkungsweise der Citratformulierungen gegenüber bleichbaren Anschmutzungen zu erhalten, wurde auch die Abhängigkeit der Schmutzentfernung vom pH-Wert der Waschflotte geprüft.

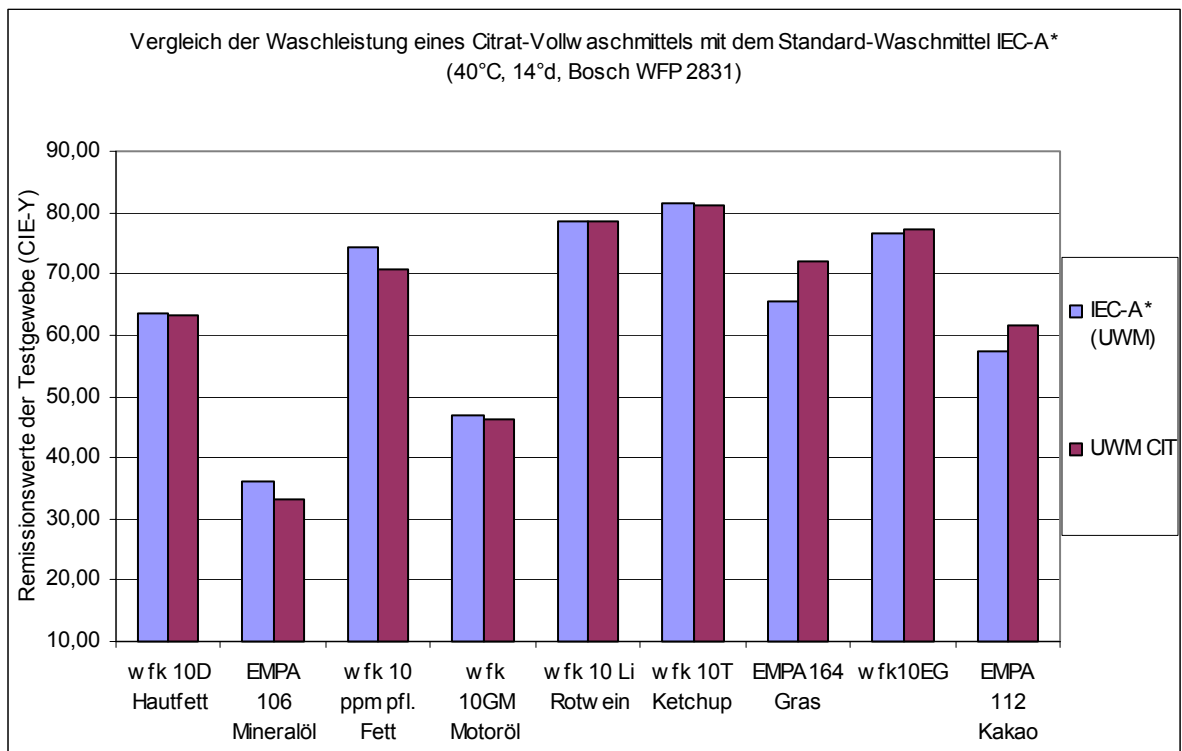


Diagramm 1 Schmutzentfernung durch Vollwaschmittelformulierungen

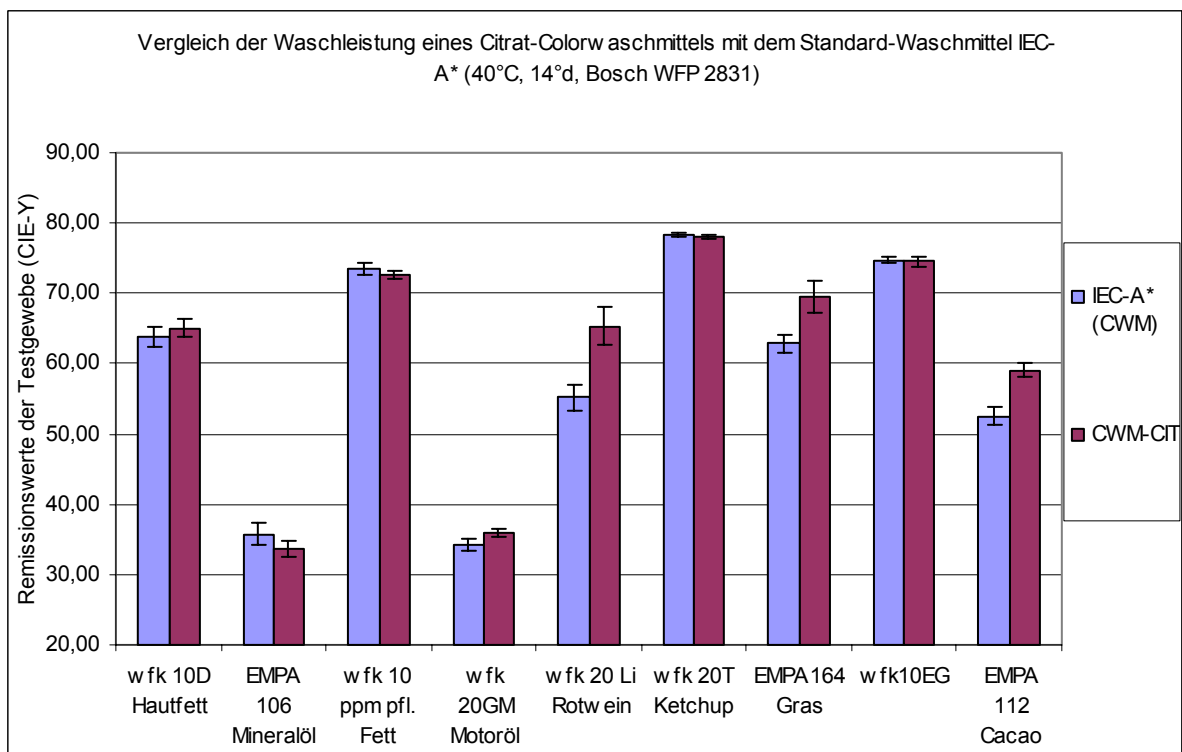


Diagramm 2 Schmutzentfernung durch Colorwaschmittel-Formulierungen

Aus dem Diagramm 3 ist erkennbar, dass ein bleichmittelfreies Citrat-Waschmittel bei einem pH-Wert der Waschflotte von ca. 8,5 bei einer Teeanschmutzung fast die Leistung eines handelsüblichen Zeolith-Vollwaschmittels mit Bleichmittel und Bleichaktivator erreicht. Allerdings kann aus Gründen der Hygiene auf Bleichmittel

auch zukünftig nicht verzichtet werden, da die bleichmittelfreien Formulierungen bei Waschttemperaturen von 40°C die Keimabtötung nicht gewährleisten können.

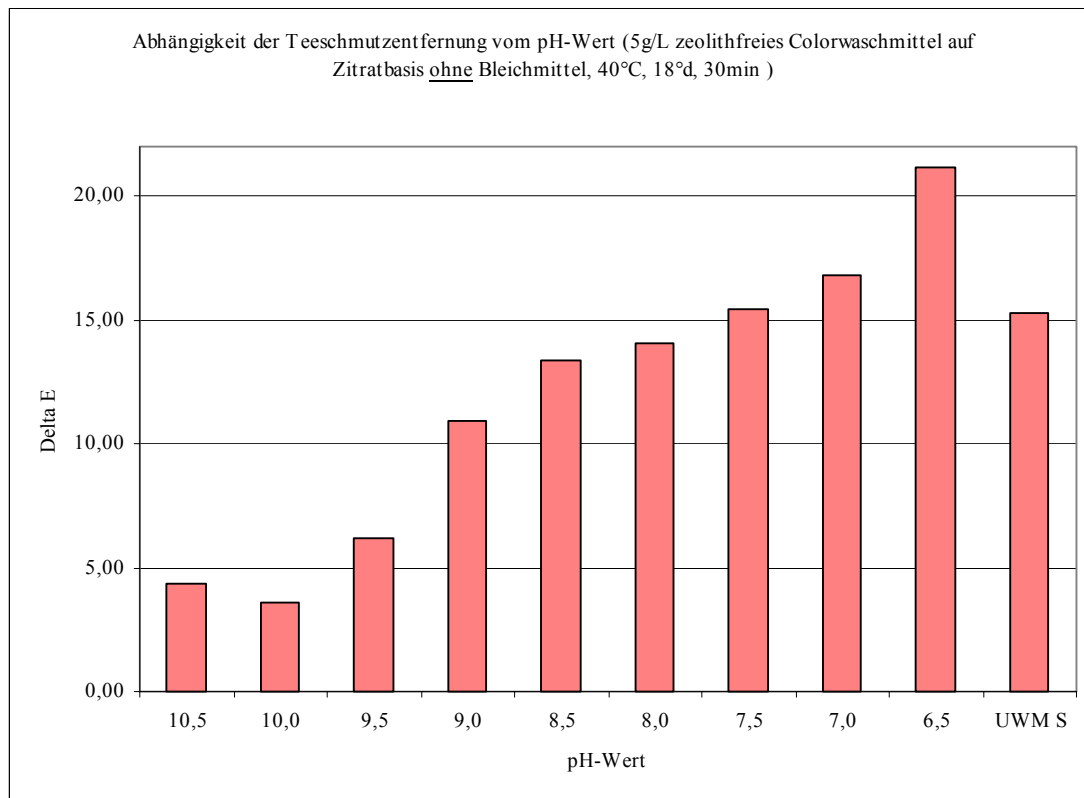


Diagramm 3 Abhängigkeit der Teeschmutzentfernung vom pH-Wert

6.3.2 Rückstandsbildung an Textilien

Ein wesentliches Ziel des vorliegenden Projektes war die Vermeidung von Waschmittlrückständen in Textilien durch die Verwendung vollständig wasserlöslicher, umweltverträglicher Pulverwaschmittel. Verbraucherumfragen zeigen, dass die Rückstandsvermeidung bei den Anwendern eines der wichtigsten Kriterien für die Kaufentscheidung zwischen Pulver- und Flüssigwaschmitteln ist. Damit die Verbraucher wieder verstärkt zur Verwendung von Pulverwaschmitteln bewegt werden, dürfen die ökologischen Vorteile eines Pulverwaschmittels also keine anwendungstechnischen Nachteile bedingen, da dies vom Verbraucher nicht akzeptiert wird.



Abbildung 3 sichtbare Zeolith-Rückstände auf schwarzen Baumwoll-Textilien

Waschmittelrückstände können insbesondere bei kurzen Waschprogrammen, niedrigen Waschttemperaturen oder geringem Wasserstand bzw. verringerter Anzahl von Spülzyklen auftreten. Hauptsächlich betroffen sind dabei Gewebe aus Baumwolle bzw. mit Baumwollanteilen, da Baumwollfasern normalerweise eine rauere Oberfläche als die meisten Kunstfasern aufweisen, an der die Partikel sich besser anlagern können. Man unterscheidet dabei sichtbare (s. Abbildung 3) und nicht sichtbare Rückstände (anorganische Inkrustierung). Im Interesse einer hohen Verbraucherakzeptanz sind zunächst sichtbare Rückstände zu vermeiden, die insbesondere auf dunklen Textilien problematisch sind. Die nicht sichtbaren Inkrustierungen werden hingegen zunächst von den Verbrauchern nicht wahrgenommen, aber in beträchtlichen Mengen im Gewebe abgelagert und können sowohl den Tragekomfort beeinträchtigen, als auch als Carrier für weitere Waschmittelinhaltsstoffe fungieren und somit Hautirritationen verursachen.

Nach hauseigenen Untersuchungen bestehen die anorganischen Rückstände handelsüblicher zeolithhaltiger Pulverwaschmittel zu annähernd 100% aus Zeolith. Deshalb sollte ein zeolithfreies Waschmittel deutliche Vorteile bezüglich anorganischer Inkrustierungen bieten.

Zur Bestimmung der anorganischen Rückstände wurde ein Verfahren entsprechend DIN 53919 Teil 2⁵ genutzt. Dabei werden aus Baumwollgewebe vor und nach einer festgelegten Anzahl von Waschzyklen Proben entnommen und durch Veraschung

bei 800°C die Anteile anorganischer Rückstände bestimmt. Aus der Differenz der Werte vor und nach den Waschzyklen ergibt sich der Anteil der durch Waschmittel inkorporierten Rückstände.

Im Diagramm 4 sind Messergebnisse einer Colorwaschmittel-Citratformulierung im Vergleich zu Marktprodukten dargestellt. Vorangestellt sei, dass eine Erhöhung des Aschegehalts um 0,5% bei einer Waschladung von 4,5kg einer inkrustierten Waschmittelmenge von 22,5g entspricht.

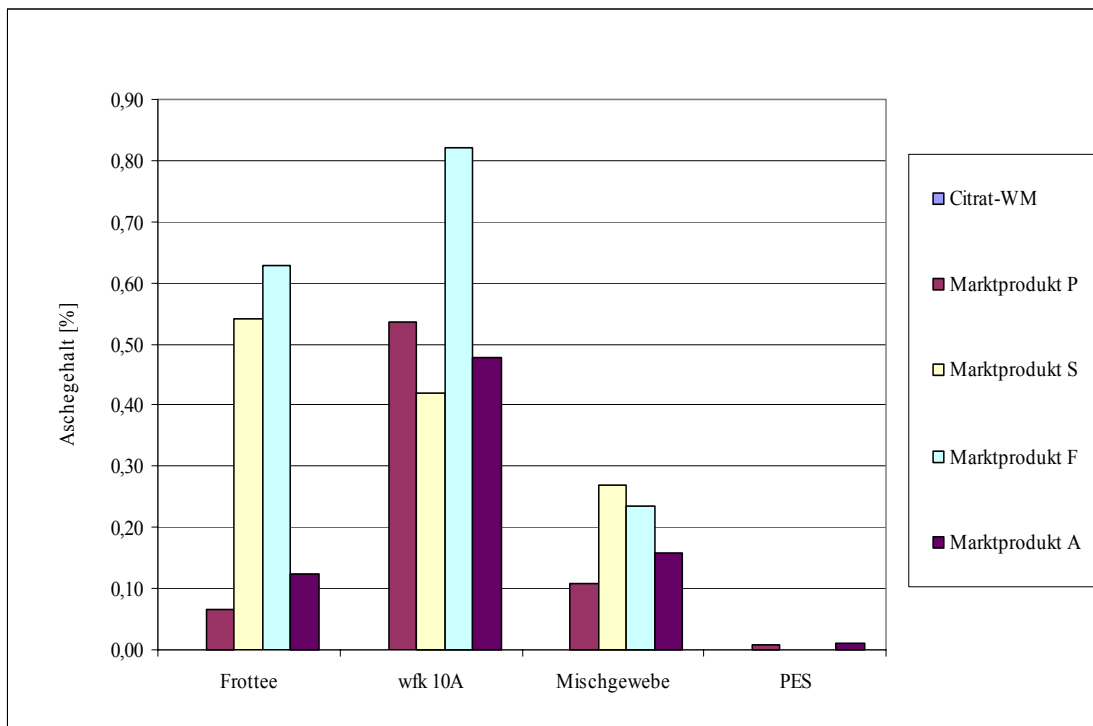


Diagramm 4 Inkrustierung von Waschmittelrückständen durch Colorwaschmittel nach 10 Waschzyklen (40°C, 14°dH)

Die Überlegenheit der Citratformulierung ist eindeutig. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten in keinem Fall bei Citratformulierungen anorganische Rückstände im Gewebe nachgewiesen werden! Zur Verschärfung der Bedingungen wurde ein erweiterter Test nach den Vorgaben des europäischen Umweltzeichens für Waschmittel über 25 Waschzyklen gegen Standard-Zeolithformulierungen, die als gut bis sehr gut eingestuft werden, sowie gegen Flüssigformulierungen durchgeführt (s. Tabelle 2).

Auch in diesem Fall konnten bei den Citratformulierungen wie auch bei den flüssigen Waschmitteln keinerlei anorganische Rückstände nachgewiesen werden. Die zeolithhaltigen Standardwaschmittel hingegen verursachen erwartungsgemäß einen deutlichen Anstieg des Aschegehaltes.

	anorganische Rückstände nach 25 Wäschen [%]
IEC-A* Standard Color-WM	3,01
IEC-A* Standard Universal-WM	2,28
Color-WM Citratbasis	0
Universal-WM Citratbasis	0
Flüssigwaschmittel Color	0
Flüssigwaschmittel Universal	0

Tabelle 2 anorganische Rückstände im Ecolabel-Performance-Test

Das wasserlösliche Buildersystem auf Basis von Zitronensäure ist gegenüber herkömmlichen Zeolith-Formulierungen hinsichtlich der Rückstandsvermeidung deutlich überlegen und gleichwertig mit flüssigen Waschmitteln.

6.3.3 Gewebeschonung

Waschmittel sollen die Verschmutzungen auf den Textilien möglichst vollständig entfernen, ohne dabei die Fasern zu schädigen. Eine Faserschädigung ist u.a. erkennbar an einer Verringerung der Reißkraft an den Geweben. Zur Überprüfung der Aggressivität von Citrat-Waschmitteln gegenüber den Geweben wurde eine Bestimmung der Reißkraft nach ISO 13934-1⁶ durchgeführt.

Tabelle 3 Ergebnisse der Reißkraftbestimmungen an Baumwollgeweben

Bezeichnung	Reißkraft Ausgangswert	STABWN [N]	Reißkraft nach 25 Wäschen	STABWN [N]	Differenz [N]	Differenz [%]
IEC-A* Universal-WM	838N	42	819N	32	19	3,3 (0*)
Citrat-Universal-WM	882N	32	884N	38	0*	0*
IEC-A* Color-WM	851N	69	816N	45	19	4,1 (0*)
Citrat-Color-WM	869N	58	868N	38	1	0,1 (0*)

* Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sich die gefundenen Differenzen nicht signifikant.

Im Rahmen der Methodengenauigkeit verursachen die Citrat-Waschpulver keinerlei Faserschädigungen an den untersuchten Geweben.

6.3.4 Farbübertragungsverhinderung

Beim Waschen von farbigen Textilien mit Colorwaschmitteln soll die Ablösung von Farbstoffen und deren Aufziehen auf weiße oder andersfarbige Gewebe verhindert werden. Zur Bestimmung der Farbübertragungsverhinderung werden Weißgewebe

mit verschiedenen Farbgeweben (teilweise schlecht fixierte Farbstoffe, s. 8.5) in einer Waschlösung des jeweiligen Produktes gewaschen. Je nach Leistung der Farbübertragungsinhibitoren bzw. abhängig von den farbablösenden Eigenschaften des Waschmittels wird dabei Farbstoff in der Flotte gelöst und setzt sich auf dem Weißgewebe ab. Die Färbung des Weißgewebes nach dem Waschvorgang wird nach ISO 105-A04⁷ in eine Graumaßstabszahl zwischen 1 (sehr starke Farbübertragung) und 5 (keine Farbübertragung) umgerechnet. Das Akzeptanzlimit des Ecolabel Performance Tests ($R-P < 0,5$) entspricht der durchschnittlichen Abweichung des Testproduktes von der Referenz um 1 Stufe im Graumaßstab.

	wfk DB71	wfk SB19	wfk RB32	wfk AB113
IEC-A* Colorwaschmittel (R)	4,90	4,49	4,95	4,73
Citrat-Colorwaschmittel (P)	4,83	4,37	4,98	4,62
Differenz R-P	0,07	0,12	-0,03	0,11
Mittelwert der Differenzen	0,07			

Das Referenzprodukt und das Testprodukt weisen praktisch identische Leistungen bei der Farbübertragungsverhinderung auf. Die Unterschiede in den Zahlenwerten der Grauskala sind optisch nicht sichtbar. Das Akzeptanzlimit ($R-P < 0,5$) wird deutlich unterschritten

6.4 Untersuchungen zum CBV bzw. CDK von Buildersystemen

Um Aussagen über die Möglichkeiten der Substitution von biologisch nicht abbaubaren Polycarboxylaten zu erhalten wurde das Calciumbinde/-dispergiervermögen von Zitrat-Polymermischungen bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten bestimmt. Dafür wurde ein modifiziertes Verfahren der Trübungtitration verwendet. Dabei wird eine Lösung der Zitrat-Polymer-Mischung vorgelegt und unter pH-Statierung sowie Thermostatierung mit Ca-Acetat bis zur Trübung titriert. Die Detektierung erfolgt mittels Photoelektrode.

Man unterscheidet prinzipiell zwischen dem Calciumbindevermögen und der Calciumcarbonat-Dispergierkapazität. Komplexbildende Substanzen und Ionenaustauscher (z.B. Zeolithe) binden die Calciumionen (Calciumbindevermögen CBV) und verhindern so die Bildung und Ausfällung von Calciumcarbonat. Die in Waschmitteln eingesetzten Polymere verhindern das Kristallwachstum des gebildeten Calciumcarbonats und dispergieren dieses in der Waschflotte (Calciumcarbonat-Dispergierkapazität CDK). Die untersuchten Gemische enthalten

sowohl Komplexbildner als auch Polymere, so dass das Ergebnis aus einer Kombination beider Effekte entsteht. Nachfolgend wird das vereinfacht als Calciumbindevermögen (CBV) bezeichnet.



Abbildung 4 Messplatz zur CBV-Bestimmung

Für die Interpretation der Messergebnisse bei verschiedenen pH-Werten hat das Carbonat-Hydrogencarbonat-Kohlendioxid-Gleichgewicht eine wesentliche Bedeutung. Die Konzentrationen der drei Kohlensäure-Spezies

- Kohlendioxid
- Hydrogencarbonat
- Carbonat

stehen miteinander durch das Massenwirkungsgesetz in einem berechenbarem Zusammenhang. Die Konzentration der Hydroniumionen wird durch den pH-Wert ausgedrückt. Bei einem gegebenen pH-Wert ist somit das Mengenverhältnis der Spezies festgelegt (s. Diagramm 5).

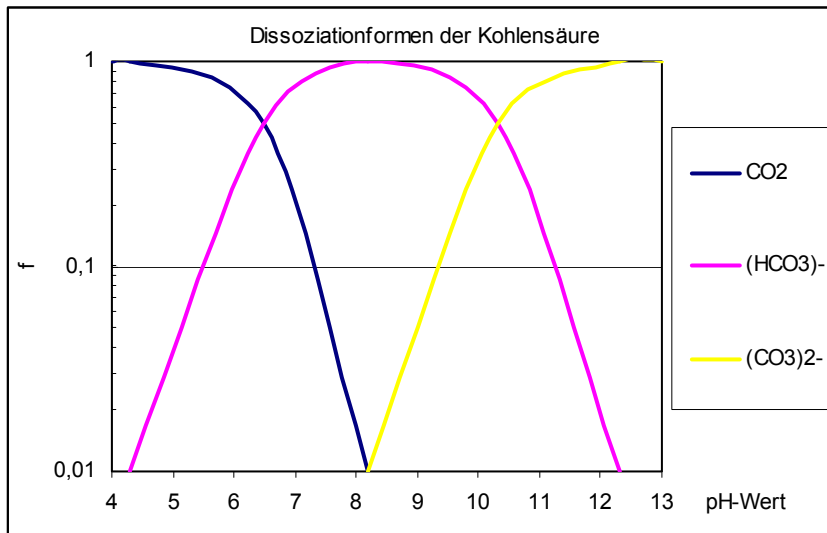


Diagramm 5 pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziationsformen der Kohlensäure

Bei $\text{pH}=4$ liegen mehr als 99 % als Kohlendioxid vor. Bei einem pH -Wert von 6,5 entsprechend dem pK_s der ersten Säurekonstante, liegen gleiche Anteile CO_2 und Hydrogencarbonat vor; der Anteil des Carbonats ist noch weit unter 1 %. Etwa bei $\text{pH}=8,3$ liegt der maximale Anteil an Hydrogencarbonat mit ca. 98 % vor; je knapp 1 % sind CO_2 bzw. Carbonat. Bei einem pH von 10,5 gleich dem pK_s der zweiten Säurekonstante liegen gleiche Mengen Hydrogencarbonat und Carbonat sowie ein verschwindender Anteil an CO_2 vor. Bei $\text{pH}=12,5$ hat das Carbonat einen Anteil um 99 %, Hydrogencarbonat noch knapp 1 %, vom CO_2 sind nur noch Spuren vorhanden. Entfernt man nun beispielsweise durch Ausfällung von Calciumcarbonat die Carbonationen, wird das gestörte Gleichgewicht durch Neubildung von Carbonationen aus Hydrogencarbonat wieder eingestellt.

Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des CBV in Abhängigkeit von Temperatur und pH -Wert.

Im Diagramm 6 sind die Ergebnisse der Trübungstiteration des reinen Trinatriumcitrats dargestellt. Zum Vergleich werden in der Literatur für Zeolith im relevanten pH -Bereich für Waschmittel (ca. 8,5-11) CBV-Werte von ca. 300 mg CaCO_3/g angegeben. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass das CBV von Trinatriumcitrat mit steigender Temperatur und steigendem pH -Wert stark abnimmt. Im für Waschmittel relevanten Bereich $\geq \text{pH } 8,5$ wird das theoretische CBV von Zeolith nur bis ca. 40°C erreicht. Ursache dafür ist die begrenzte Komplexstabilität der Calciumcitratkomplexe

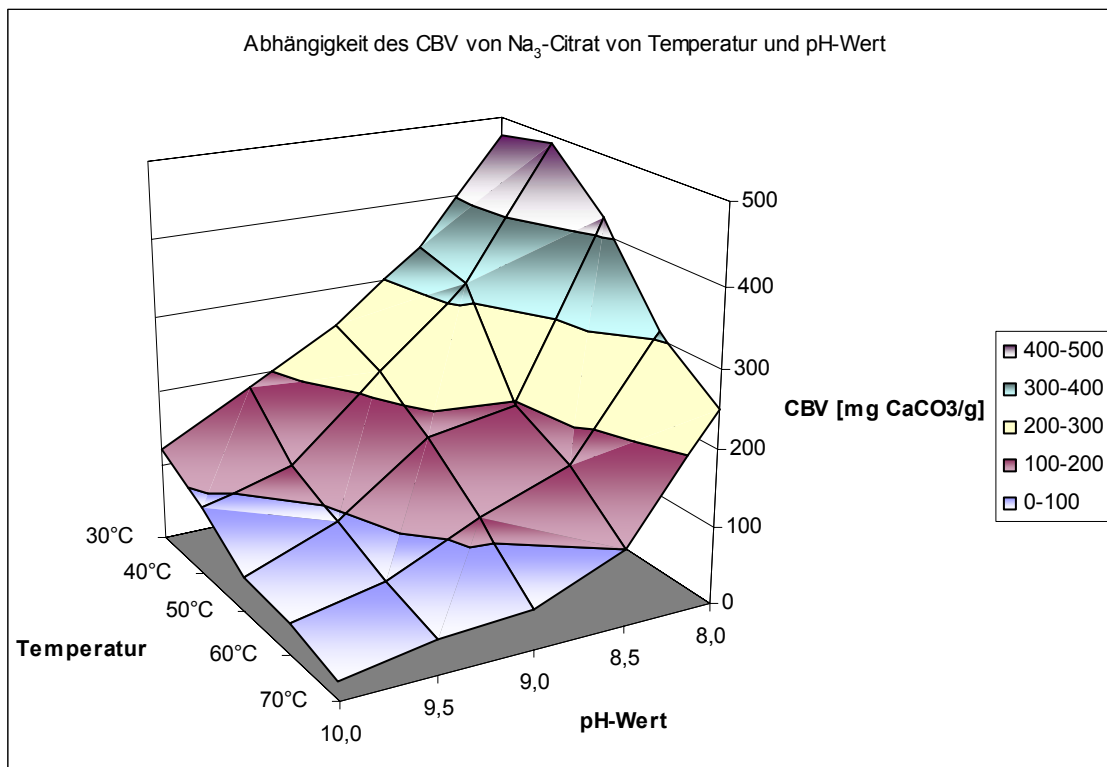


Diagramm 6 Calciumbindevermögen von Trinatriumcitrat in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert

Das bedeutet, dass ein Waschmittel auf Basis reinen Trinatriumcitrats nur für sehr niedrige Waschttemperaturen geeignet wäre. Für Vollwaschmittel ist jedoch auch eine Waschttemperaturen von mindestens 60°C zu berücksichtigen. Dafür besteht die Möglichkeit, durch geeignete Cobuilder das Ca-Carbonat zu dispergieren um dessen Ausfällung bei höheren Temperaturen zu inhibieren. In herkömmlichen Waschmitteln werden zu diesem Zweck in der Regel wasserlösliche Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere eingesetzt. Eine praxisrelevante Mischung von 85% Trinatriumcitrat und 15% Copolymer zeigt eine deutliche Verbesserung des CBV. Der Zeolith-Wert wird bei pH 8,5 bis ca. 55°C noch erreicht (s. Diagramm 7). Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere sind demzufolge für derartige Rezepturen verwendbar, wenn die Einsatzkonzentrationen entsprechend optimiert werden.

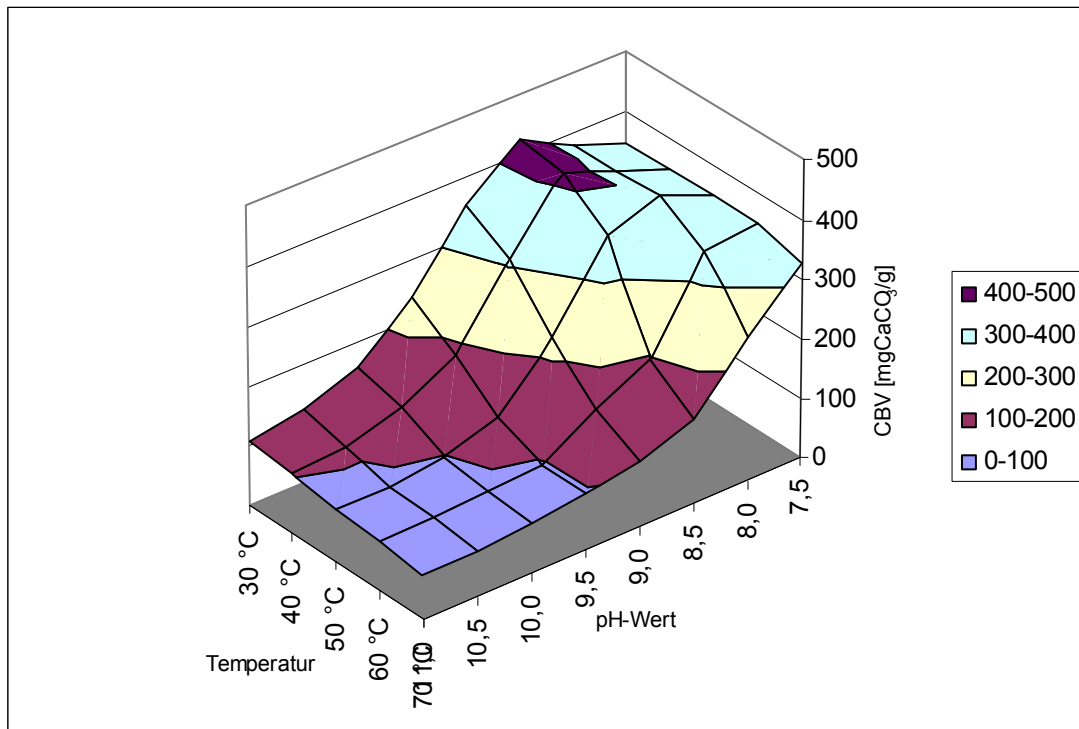


Diagramm 7 CBV einer Citrat/Copolymer-Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert

Die herkömmlichen Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere sind physiologisch unbedenklich, jedoch nicht biologisch abbaubar. Sie adsorbieren unter praxisrelevanten Bedingungen im Klärschlamm und werden mit diesem entfernt. Im Verlauf des Projektes wurden auch alternative Angebote mit besserem ökologischem Profil untersucht. Ein typischer Vertreter ist die Polyasparaginsäure bzw. deren Na-Salz, welches als biologisch abbaubarer Ersatzstoff für die herkömmlichen Polycarboxylate kommerziell angeboten wird. In zeolithhaltigen Rezepturen wird Polyasparaginsäure bereits zum Teil eingesetzt. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten jedoch, dass in Verbindung mit hohen Anteilen Trinatriumcitrat keine Verbesserung des CBV erfolgt (s. Diagramm 8). Das CBV fällt analog dem reinen Trinatriumcitrat mit steigender Temperatur stark ab. Offensichtlich vermindert die hohe Ionenstärke der Lösung die Wirksamkeit des Polymers bei der Dispergierung des Ca-Carbonates.

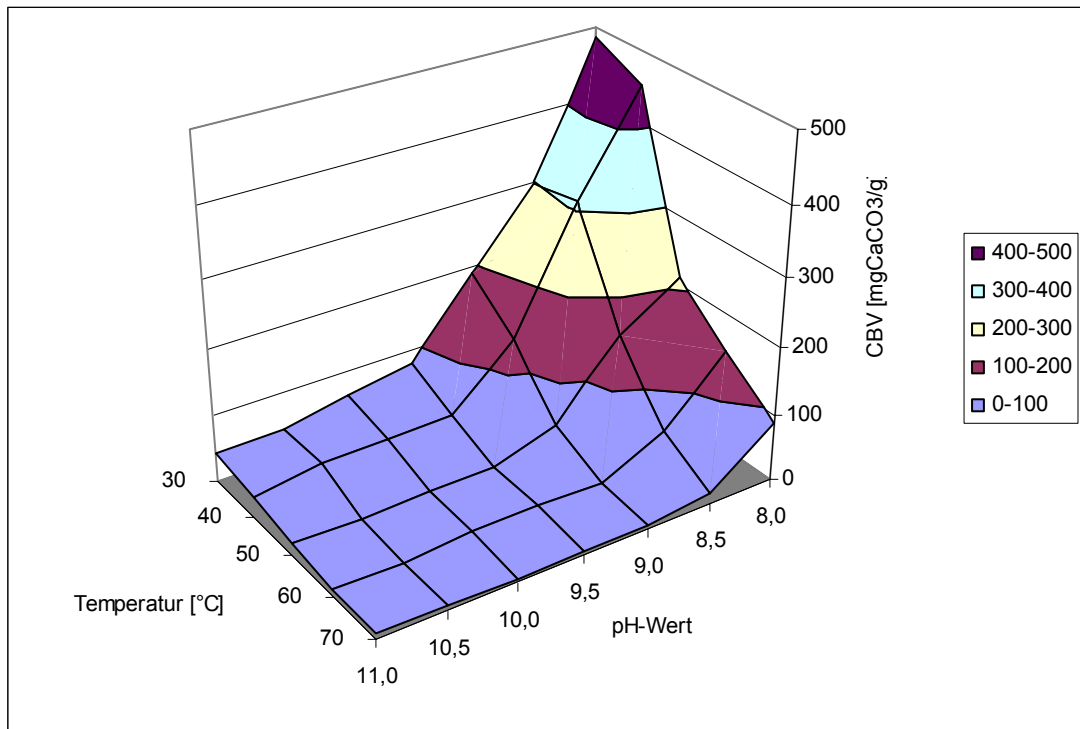


Diagramm 8 CBV einer Citrat/Polyasparaginsäure-Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert

Im Verlauf der Untersuchungen wurden verschiedene biologisch abbaubare Dispergiermittel bzw. Komplexbildner (MGDA, GLDA) vermessen. In den nachfolgenden Diagrammen sind die CBV-Werte der untersuchten Kombinationen bei den für die Textilwäsche relevanten Temperaturen (40°C bzw. 60°C) dargestellt.

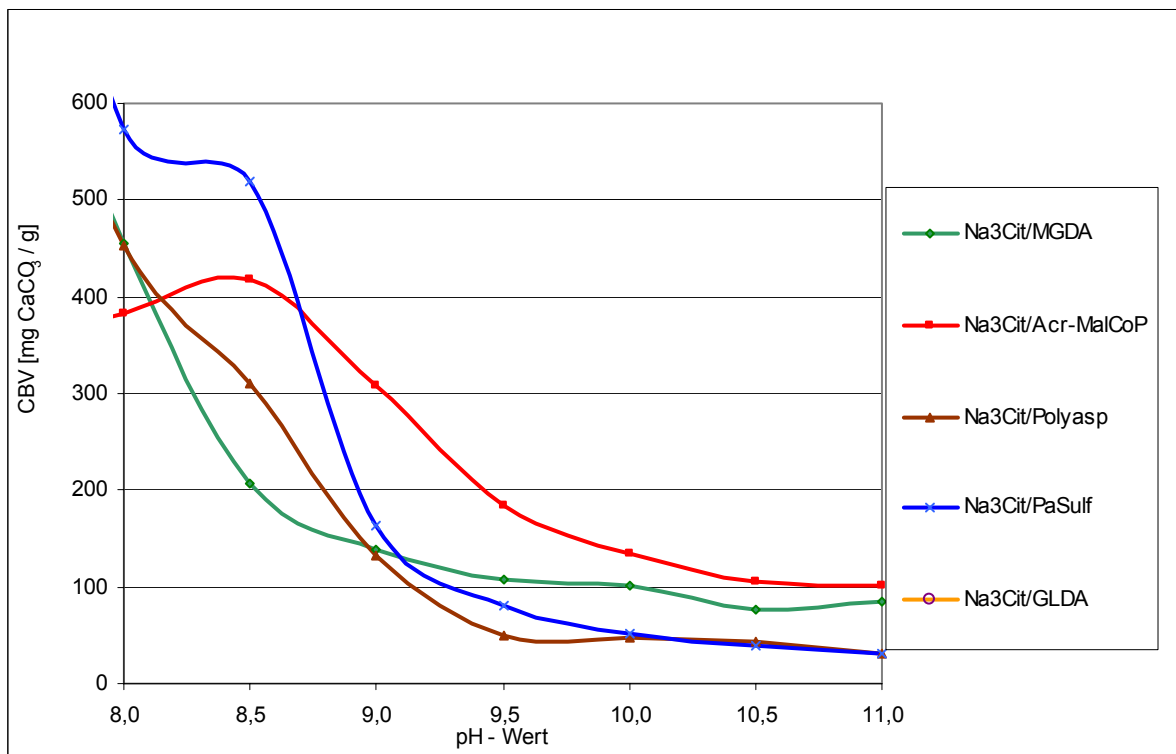


Diagramm 9 CBV verschiedener Citrat/Polymer- bzw. Citrat/Komplexbildner-Kombinationen bei 40°C

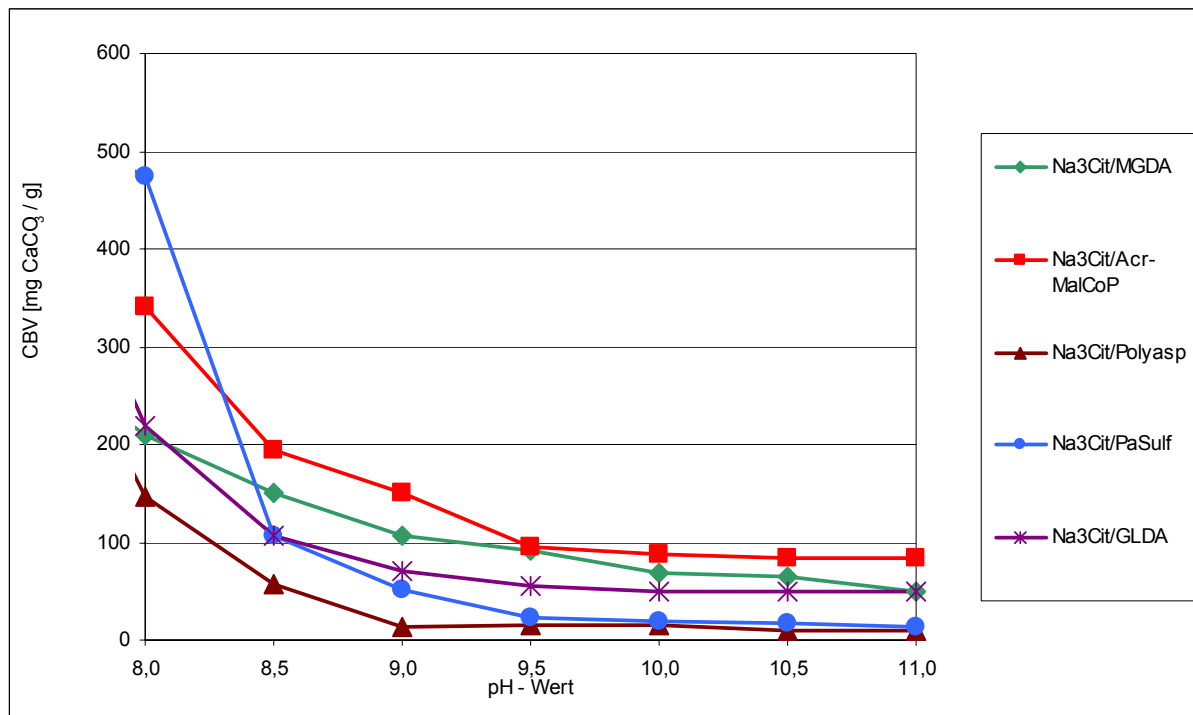


Diagramm 10 CBV verschiedener Citrat/Polymer- bzw. Citrat/Komplexbildner-Kombinationen bei 60°C

Bei einer Temperatur von 60°C liegt selbst das CBV der Citrat/Copolymer-Mischung ca. 30% unter dem Zeolith-Wert. Das bedeutet, dass für den Einsatz in einem Universalwaschmittel entweder der Polymeranteil erhöht werden muss oder zusätzliche Komponenten wie z.B. Phosphonate verwendet werden müssen. Diese bewirken u.a. im unterstöchiometrischen Bereich durch den sogenannten Threshold-Effekt eine Verhinderung der Ca-Carbonat-Ausfällung und werden in herkömmlichen Waschmitteln in geringen Anteilen (ca. 0,2-1%) eingesetzt.

Die untersuchten Polymer-Alternativen bzw. umweltverträglichen Komplexbildner erreichten bei gleicher Einsatzkonzentration die Performance des Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymers in keinem Fall. Eine wesentliche Erhöhung der Einsatzkonzentration ist u.a. aus Kostengründen nicht möglich, da diese Rohstoffe deutlich preisintensiver als die Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere sind. Daher können sie bisher nicht für die Formulierung eines Citrat-Waschmittels eingesetzt werden. Die Untersuchungen werden auch nach Abschluss des Projektes fortgesetzt, um Möglichkeiten für eine weitere Verbesserung der Umweltverträglichkeit zu ergründen.

6.5 Entwicklung des Standes der Technik im Projektzeitraum

Die Marktbeobachtung im Projektzeitraum zeigte eine kontinuierliche Fortführung des Trends zur Verwendung von Flüssigwaschmitteln. Allerdings wurde bis Ende 2008 auch im deutschen Markt in einigen Pulverprodukten der Zeolithanteil stark reduziert, um das Rückstandsverhalten zu verbessern. Untersuchungen zeigten aber, dass selbst bei geringen Zeolithanteilen eine Inkrustierung in Textilien stattfindet, so dass das Problem der Rückstandsbildung damit nicht vollständig lösbar ist. Außerdem sind diese Formulierungen, die erhöhte Anteile an Soda und Silikaten aufweisen, zwar in der Herstellung billiger, bezüglich der Waschleistung aber meist deutlich schwächer. Daher wurden sie auch nicht in den kompakten Premiumprodukten eingesetzt und auch nicht beworben. Ein mit dem Projekt vergleichbarer Ansatz auf Basis Trinatriumcitrat wurde von anderen Herstellern bisher nicht verfolgt. Das unterstützt die im Projektantrag aufgestellte These, wonach Ansätze von Mitbewerbern bisher nur in Richtung Rezepturkostensenkung gehen, um bei sinkenden Marktanteilen der Pulverwaschmittel noch akzeptable Margen zu erzielen.

7 Schlussfolgerungen

7.1 Vergleich des Projektverlaufes mit der Planung

Die im Projektantrag aufgestellte Arbeits-, Zeit-, und Kostenplanung konnte in wesentlichen Punkten eingehalten werden. Beim Aufbau und der Inbetriebnahme der Technikumsanlage ergaben sich z.T. zeitliche Verzögerungen, die vorrangig mit der angespannten Personalsituation in der fit GmbH begründet werden können. Durch die in dieser Zeit intensivierten Laborversuche konnten die Verzögerungen jedoch ausgeglichen werden. Für die Compoundierungsversuche in der Technikumsanlage wurde weniger Zeit als geplant benötigt. So konnte der Arbeitsplan insgesamt vollständig abgearbeitet werden. Aufgrund der guten Ergebnisse war eine Ausweitung der Untersuchungen auf bleichmittelhaltige Universalwaschmittel problemlos möglich.

Die Kostenplanung erwies sich im Rahmen der von der DBU vorgegebenen Toleranzen für die Kostenarten als tragfähig. Wesentliche Abweichungen waren nicht zu verzeichnen, wobei die unbürokratische und unkomplizierte Handhabung der Abrechnungsmodalitäten während der Projektrealisierung seitens der DBU hier ausdrücklich hervorgehoben werden muss.

7.2 Bewertung der Vorhabensergebnisse

Die im vorliegenden Projekt durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der gewählte Ansatz ein erhebliches Potential zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit von Waschmitteln und zur Verringerung der Umweltbelastung bietet.

Die im Rahmen des Projektes entwickelten Waschmittelformulierungen sind in den marktüblichen Leistungskriterien verglichen mit den herkömmlichen Pulverprodukten mindestens gleichwertig, weisen aber den wesentlichen Nachteil von Waschpulvern hinsichtlich der Rückstandsbildung auf Textilien nicht auf. Gegenüber Flüssigwaschmitteln sind die Formulierungen des Projektes sowohl in der Produktleistung als auch in der Umweltverträglichkeit deutlich überlegen. Somit ist das Ziel der Formulierung konkurrenzfähiger Waschmittel auf Basis von Zitronensäure vollständig erreicht worden. Ein totaler Verzicht auf Zeolith ist möglich. Die Einhaltung aller gesetzlichen Mindestanforderungen (Detergenzienverordnung, WRMG, GefStoffVO) ist dabei selbstverständlich. Selbst die hohen Anforderungen für die Vergabe des europäischen Umweltzeichens für Waschmittel⁸ (2003/200/EG) bezüglich umweltverträglicher Inhaltsstoffe und Produktleistung können mit den entwickelten Formulierungen erreicht werden. Entsprechende Anträge wurden bei der RAL gGmbH eingereicht. Das Verfahren wird voraussichtlich bis Februar 2009 abgeschlossen sein.

Einen positiven Abschluss des Erteilungsverfahrens vorausgesetzt, sind die im vorliegenden Projekt entwickelten Formulierungen die ersten Waschmittel, für die in der Bundesrepublik Deutschland das europäische Umweltzeichen vergeben wird!

Ebenfalls erreicht wurde das Ziel, diese Formulierungen mit bestehender, energiesparender Technologie (Wirbelschichtagglomeration) in akzeptabler Qualität und Stabilität im Technikumsmaßstab herzustellen.

Bezüglich der Rohstoffkosten besteht aufgrund der turbulenten Entwicklung der Rohstoffpreise im Jahr 2008 hohe Unsicherheit. Derzeit (Stand 12/08) sind Rezepturen auf Zitronensäure-Basis gegenüber vergleichbaren Zeolith-Rezepturen noch um ca. 10-15% teurer. Bedingt wird das fast ausschließlich durch den Rohstoffpreis der Zitronensäure. Dieser Kostennachteil muss zunächst akzeptiert werden.

Verbesserungspotential besteht noch bezüglich der eingesetzten Polycarboxylate. Die Leistungsfähigkeit von biologisch abbaubaren Alternativen zur Dispergierung von Ca/Mg-Carbonat ist in den Citratwaschmitteln derzeit noch ungenügend, so dass hier momentan auf herkömmliche Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere zurückgegriffen werden muss.

Die im Projektantrag formulierte Möglichkeit der Wassereinsparung bei modernen Waschmaschinen bleibt ein weiterer offener Punkt. In allen Waschversuchen benötigten die entwickelten Formulierungen nur die vom Waschmaschinenhersteller programmtechnisch festgelegte Mindestzahl von Spülgängen. Eine weitere Reduzierung erscheint möglich, erfordert jedoch die Zusammenarbeit mit den Geräteherstellern, da dafür die Programme entsprechend modifiziert werden müssten.

7.3 Weitere Schritte

Das erste Ziel nach Abschluss des Projektes besteht für die fit GmbH im scale up der Technikumsergebnisse und nachfolgend der Vorbereitung einer Markteinführung. Schwerpunkt weiterer Entwicklungsarbeiten wird die Prüfung neuer Alternativen zu den Polycarboxylaten sein. Zunächst stehen dabei Untersuchungen zum Einsatz von Phosphonaten bzw. deren umweltverträglicheren Alternativen (z.B. Imidodisuccinat) im Fokus. Im Rahmen der erhöhten Sensibilität der Verbraucher bezüglich umweltrelevanter Fragestellungen sind auch bei den Rohstoffherstellern verstärkte Aktivitäten zur Bereitstellung umweltverträglicherer Substanzen zu verzeichnen, so dass kurzfristig weitere Alternativen kommerziell verfügbar sein werden. Mit der im Rahmen des vorliegenden Projektes errichteten Technikumsanlage steht der fit GmbH ein effizientes Instrument zur schnellen Überprüfung der praktischen Einsatzmöglichkeiten solcher Angebote zur Verfügung. Zur Intensivierung der Untersuchungen wird das Thema ab 2. Quartal 2009 Gegenstand einer Diplomarbeit sein.

Es ist weiterhin geplant, mit den im Projektverlauf gewonnenen Erkenntnissen die Untersuchungen auf Zitronensäure-Formulierungen im Bereich Maschinengeschirrspülmittel auszuweiten. Dort dominieren derzeit mangels leistungsfähiger Alternativen noch phosphathaltige Formulierungen den Markt. Erste Vorversuche zeigen aber, dass mit den aktuellen Möglichkeiten konkurrenzfähige Produkte auch auf Zitronensäure-Basis formulierbar sind.

7.4 Veröffentlichung der Vorhabensergebnisse

Die fit GmbH ist aktives Mitglied in verschiedenen firmenübergreifenden Gremien der Branche, wie z.B. dem Industrieverband für Körperpflege und Waschmittel (IKW) sowie der Vereinigung der Seifen-, Parfüm- und Waschmittelhersteller (SEPAWA). Derzeit laufen die Vorbereitungen zur Publikation der Ergebnisse des Projektes in entsprechenden Zeitschriften (SÖWF-Journal, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Hrsg. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH). Weiterhin sind bis zum Abschluss der nachfolgenden Diplomarbeit Vorträge im Rahmen von Fachtagungen (SEPAWA-Kongress bzw. Regionaltagungen) geplant bzw. bereits in Bearbeitung. Die Ergebnisse werden außerdem bei Gesprächen im Handel vorgestellt, sobald die noch notwendigen Schritte zur Markteinführung abgeschlossen sind und marktfähige Produkte vorliegen.

8 Experimentelles

8.1 Bestimmung der Waschwirkung

Die Bestimmung der Reinigungsleistung, Sekundärwascheffekte und Weißgraderhaltung wurde gemäß EU-Leistungsprüfung für umweltfreundliche Waschmittel v. 4.12.2002 durchgeführt.

Waschmaschine:	Haushaltwaschmaschine Bosch WFP 2831
Waschprogramm:	40°C koch/bunt; Wasser Plus
Zahl der Waschzyklen:	25
Dosierung des Testproduktes:	75g/Waschgang in die Dosierkammer
Referenzwaschmittel:	IEC-A* (Bezugsquelle: wfk Testgewebe GmbH)
Dosierung:	Colorwaschmittel: 91g Basiswaschmittel + 2,5ml Sokalan HP56 (Bezugsquelle: Fa. BASF) in die Dosierkammer
Wasserhärte:	2,5 ± 0,2 mmol CaCO ₃ /l Ca:Mg = 3:1
Wasserverbrauch im Hauptwaschgang:	17 ±2 Liter
Wäsche-Beladung:	4,0 ±0,2 kg
Wäscheballast:	12 Kopfkissen Baumwolle (CO), IEC T13, Artikel 99103; Fa. wfk Testgewebe GmbH 10 Gerstenkorn-Handtücher CO, IEC T12, Artikel 99102; Fa. wfk Testgewebe GmbH
Schmutzballast:	wfk SBL (8g Schmutz pro Lappen) Fa. wfk Testgewebe GmbH, 2 Lappen/Waschgang
Testgewebe:	wfk 10D Pigment/Hautfett-CO EMPA 106 Mineralöl/Ruß-CO wfk 10ppm Pflanzenöl/Milch/Tusche-CO wfk 20 GM gebrauchtes Motorenöl-Baumwolle/PES 35/65 wfk 20LI Rotwein- Baumwolle/PES 35/65 wfk 20T Tomatenketchup- Baumwolle/PES 35/65 EMPA 164 Gras-CO

wfk 10 EG Eigelb-CO
EMPA 112 Kakao-CO
wfk 11A Baumwoll-Weißgewebe mit
Kontrollstreifen

farbmetrische Auswertung:

Messgerät: Datacolor Elrepho 3000
Messgeometrie: d/8°
Lichtquelle: D65/10
UV-Filter: 420nm
Größe der Lochblende: 32mm
Glanzmessung: ohne
Messgröße: Y-Wert
Kalibrierung: vor jeder Messreihe mit weißer Kachel und schwarzer Lichtfalle
Standard: Weißkachel
Messung: 4fach-Messung auf der Gewebevorderseite
Statistik: pro Testgewebe 80 Messungen (je 2 Lappen pro Waschgang)
Ergebnis = Mittelwert aus 10 Wiederholungen
Standardabweichung ermittelt aus 10 Mittelwerten der jeweils 2 Einzelwerte pro Waschgang

8.2 Reißkraftverlust

Prüfverfahren: Nassreißversuch entsprechend ISO 13934-1 „Zugeigenschaften von textilen Flächengebilden“
Prüfgewebe: wfk 11A Baumwoll-Weißgewebe mit Kontrollstreifen
Messgerät: Materialprüfmaschine Zwick Z 2.5/TN1S
Messbedingungen: Freie Spannlänge: 200mm
Dehngeschwindigkeit: 10%/min = 20mm/min
Statistik: Mittelwertbestimmung aus 10 Einzelmessungen

8.3 Anorganische Inkrustierung

Prüfverfahren: Bestimmung des Aschegehaltes nach DIN 53919 Teil 2

Prüfgewebe:	wfk 11A Baumwoll-Weißgewebe mit Kontrollstreifen
Prüfbedingungen:	Probengewicht: 2-3g Glühtemperatur: 800°C Behandlungszeit (Glühen): 60min
Statistik:	Mittelwert aus Doppelbestimmung

8.4 Organische Inkrustierung

Prüfverfahren:	gravimetrische Bestimmung der Methanol-extrahierbaren Rückstände nach ISO 4312
Prüfgewebe:	wfk 11A Baumwoll-Weißgewebe mit Kontrollstreifen
Apparatur:	Extraktionsapparatur nach Soxhlet
Prüfbedingungen:	Probengewicht : 8g Extraktionsmittel: Methanol Extraktionszeit: 4h Trockentemperatur (Rückstand): 80°C Trocknungszeit: 12h

8.5 Farbübertragungsverhinderung (nur Colorwaschmittel)

Prüfverfahren:	Bestimmung des Anblutens von Weißgewebe entsprechend ISO 105-A04
Waschmaschine:	Linitest Laborwaschgerät
Waschprogramm:	Start bei 40±2°C → Temperaturerhöhung 2°C/min bis 60°C, 20min Waschzeit bei 60±2°C

Dosierung der Produkte

Referenzwaschmittel IEC-A*:	1,07g/200ml + 0,029ml Sokalan HP56
Rei Grüne Kraft	
Colorwaschmittel Pulver:	0,9g/200ml
Wasserhärte:	2,5 ± 0,2 mmol CaCO ₃ /L Ca:Mg = 3:1
Beladung:	0,3g Farbdonor, 1,7g Farbakzeptor
Testgewebe:	Farbdonor: wfk Direktblau 71 wfk Reaktivbraun 32, wfk Säureblau 19, wfk AB113

	Farbakzeptor: wfk 11A (Baumwolle)
Messgerät:	Datacolor Elrepho 3000
Messgeometrie:	d/8°
Lichtquelle:	D65/10
UV-Filter:	420nm
Größe der Lochblende:	32mm
Glanzmessung:	ohne
Messgröße:	ΔE , Graumaßstabszahl
Kalibrierung:	vor jeder Messreihe mit weißer Kachel und schwarzer Lichtfalle
Messung:	Messwert wird durch 4fach-Messung erzeugt
Statistik:	Doppelbestimmung pro Farbdonor (2 Linitest-Behälter) Mittelwertbildung aus jeweils 2 Messwerten an verschiedenen Stellen des Farbakzeptors

9 Literatur- und Quellenverzeichnis

- (1) Quelle: GfK Nürnberg
- (2) vgl. test 3/2004, S.68-71, Hrsg. Stiftung Warentest
- (3) Umfrage des Industrieverbandes für Körperpflege und Waschmittel 2007
- (4) W. Pietsch, "Size Enlargement by Agglomeration", Verlag Wiley, 1991
- (5) DIN 53919 TO-02-80 „Standardbaumwollgewebe zur Beurteilung von Waschverfahren“, Pkt. 8.4.1 Gewebe-Asche, Beuth-Verlag, 1980
- (6) EN ISO 13934-1 „Zugeigenschaften von textilen Flächengebilden“, Beuth-Verlag, 1999
- (7) EN ISO 105-A04, „Farbechtheitsprüfungen; Methode zur instrumentellen Bewertung des Anblutens der Begleitgewebe“, Beuth-Verlag, 1999
- (8) Entscheidung 2003/200/EG der Kommission vom 14.02.2003, veröffentlicht im Amtsblatt der Europäischen Kommission vom 22.3.2003 S. L76/25-L76/39