



19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 010 247

A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79103848.2

51 Int. Cl.³: C 11 D 3/12
C 11 D 3/08

22 Anmeldetag: 08.10.79

30 Priorität: 12.10.78 DE 2844455
03.03.79 DE 2908305

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.80 Patentblatt 80/9

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Berg, Markus, Dr.
Marconistrasse 13
D-4000 Düsseldorf-13(DE)

72 Erfinder: Kaufmann, Jochen, Dr.
Wiesbadener Strasse 4
D-4000 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: Jung, Dieter, Dr.
Am Eichelkamp 199
D-4010 Hilden(DE)

54 Phosphatfreies Waschmittel und Verfahren zu dessen Herstellung.

57 Das Waschmittel ist ein Gemisch aus wenigstens zwei Pulverbestandteilen, von denen der eine durch Heißzerstäubungstrocknung hergestellt ist und ein wasserunlösliches, feinverteiltes, kristallines, hydratisiertes Alkalialumosilikat der Formel $0,7 - 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4 \text{ SiO}_2$, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, zusammen mit den Tensiden und gegebenenfalls weiteren für die Sprühtrocknung geeigneten Bestandteilen enthält, während der zweite Pulverbestandteil aus einem leicht löslichen, pulverförmigen Natriumsilikat der molaren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{ SiO}_2$, Wassergehalt 15 - 23 %, besteht und gegebenenfalls noch organische Komplexbildner und heißtrocknungsempfindliche nichtionische Tenside enthält. Vorzugsweise enthält das Waschmittel einen Phosphonatkomplexbildner in geringen Mengen. Ebenfalls bevorzugt ist die Anwesenheit einer Peroxybleichkomponente als dritter Pulverbestandteil. Der durch Heißzerstäubungstrocknung hergestellte Pulverbestandteil ist vorzugsweise ein Gemisch aus dem Alkalialumosilikat vom Typ des Zeoliths NaA, den Tensiden und einer Stabilisatorkombination, bestehend aus einem Phosphonatkomplexbildner, Magnesiumsilikat und Ethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz in bestimmten

Mengenanteilen. Bei den Tensiden im sprühgetrockneten Pulver handelt es sich um ein Gemisch aus bestimmten anionischen und nichtionischen Tensiden und einer schauminhibierenden Seife. Das Waschmittel wird durch Vermischen der einzelnen Pulverkomponenten hergestellt.

EP 0 010 247 A1



4000 Düsseldorf, den 26. Juni 1979
Henkelstraße 67

0010247
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
dr.hh-sch

P a t e n t a n m e l d u n g

5730/5937

"Phosphatfreies Waschmittel und Verfahren zu dessen
Herstellung"

Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges Textilwasch-
5 mittel, das größere Mengen wasserunlöslicher, feinteiliger
Alkalialumosilikat-Kationenaustauscher und geringe Mengen
bestimmter wasserlöslicher organischer Komplexbildner, so-
wie ein Alkalisilikat enthält. Die Erfindung betrifft
ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung dieses pulverför-
10 migen Mittels.

Waschmittel, die als Ersatz für Phosphat ein feinteiliges,
wasserunlösliches, kationenaustauschendes Alkalialumosili-
kat enthalten, werden in der deutschen Offenlegungsschrift
15 24 12 837 beschrieben. Die kationenaustauschenden Eigen-
schaften dieser Alumosilikate zeigen sich in ihrem Cal-
ciumbindevermögen, das wenigstens 50 mg CaO/g der wasser-
freien Substanz beträgt und insbesondere im Bereich von
100 bis 200 mg CaO/g liegt. Bevorzugt eingesetzt werden
20 die synthetisch hergestellten, gebundenes Wasser enthalten-
den, kristallinen Alkalialumosilikate der Zusammensetzung
 $0,7 - 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4 \text{ SiO}_2$, und insbesondere
der Zusammensetzung $0,7 - 1,1 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 3,3 \text{ SiO}_2$,
jeweils bezogen auf ihre wasserfreie Form, wobei Me Natrium

oder Kalium bedeutet. Den Natriumalumosilikaten wird in der Praxis im allgemeinen der Vorzug gegeben. Nach der Lehre der DE-OS 24 12 837 werden die kationenaustauschenden Alumosilikate zur Verbesserung und Beschleunigung des 5 Waschprozesses mit Vorteil zusammen mit wasserlöslichen Komplexbildnern eingesetzt.

Die deutsche Offenlegungsschrift 25 40 510 beschreibt ein Waschmittel für die Kalt- und 60 °C-Wäsche, das im wesentlichen 10 5 - 20 Gew.-% eines kationenaustauschenden Alumosilikats, 4 - 12 Gew.-% einer Tensidkomponente aus Paraffinsulfonat und Olefinsulfonat und 12 - 30 Gew.-% eines Natriumsilikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,6 - 2,8 \text{SiO}_2$, und vorzugsweise keine löslichen Komplexbildner, insbesondere 15 keine Waschmittelphosphate, enthält. Dieses Waschmittel besitzt jedoch ein unbefriedigendes Primär- und Sekundärwaschvermögen bei allen Waschttemperaturen. Auch durch einen Zusatz einer Aktivsauerstoffverbindung und bei der Anwendung unter den Bedingungen der Kochwäsche lassen sich die Eigenschaften dieses Waschmittels nicht wesentlich 20 verbessern.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Nacharbeitung der Lehre der deutschen Offenlegungsschrift 26 56 009, die ein 25 phosphatfreies Waschmittel mit einem Gehalt an 12 - 25 Gew.-% eines wasserunlöslichen Alumosilikat-Zeoliths, insbesondere des Typs 4A, 12 - 25 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 5 - 20 Gew.-% eines Natriumsilikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 - 3,2 \text{SiO}_2$, und 5 - 25 Gew.-% eines 30 üblichen Alkylbenzolsulfonat-Tensids beschreibt. Nach den Angaben dieser Literaturstelle sollen unerwünschte Ablagerungen der wasserunlöslichen Zeolith-Teilchen auf der Wäsche durch ein Waschmittel mit dieser Kombination verhindert werden. In diesen vorzugsweise durch Sprühtrocknung 35 hergestellten Mitteln ist das Vorhandensein eines zusätzlichen wasserlöslichen Gerüststoffes nicht vorgesehen; allerdings können phosphorfreie organische und anorganische

Gerüststoffe, wie z.B. Alkalicarbonat, Borax, Natriumnitri-
lotriacetat, Natriumcitrat usw. vorhanden sein.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 25 47 389 ist ein
5 weiteres phosphatfreies Textilwaschmittel auf Basis der
feinteiligen wasserunlöslichen Alumosilikat-Kationenaus-
tauscher, sowie der sogenannten Waschalkalien, insbeson-
dere der Alkalicarbonate und der Alkalisilikate, die letz-
teren in Mengen von wenigstens 3 Gew.-% als übliches
10 Wasserglas, bestimmter organischer Komplexbildnersalze aus
der Gruppe der Alkalisalze der phosphorfreien polymeren
Polycarbonsäuren und der Phosphonsäuren, und einer Tensid-
komponente, bestehend aus nichtionischen Tensiden und ge-
gebenenfalls anionischen Tensiden, bekannt. Dieses Wasch-
15 mittel enthält auf 1 Gewichtsteil des wasserunlöslichen
Alumosilikats - bezogen auf die wasserfreie Verbindung -
0,1 - 2 Gewichtsteile des organischen Komplexbildners.

Daß es bei der Einarbeitung von üblichen Alkalisilikaten
20 in Waschmittel, die größere Mengen an wasserunlöslichen
Alumosilikat-Kationenaustauschern enthalten, zu Schwierig-
keiten bei der Anwendung kommen könne, weil dann auf den
gewaschenen Textilien Rückstände dieser wasserunlöslichen
Teilchen beobachtet würden, ist aus der deutschen Offenle-
25 gungsschrift 25 25 778 bekannt. Nach der Lehre dieser Ver-
öffentlichung wird dieser Nachteil durch die Verwendung
eines üblichen Alkalisilikats, insbesondere eines Natrium-
silikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 3,4 \text{SiO}_2$, in ge-
ringen Mengen von etwa 0,5 - 3 Gew.-% - bezogen auf die ge-
30 samte Waschmittelrezeptur - vermieden. Der aufgefundene
Effekt wird in dieser Literaturstelle anhand von Wasch-
mittelbeispielen, die neben 18 Gew.-% des wasserunlöslichen
Alumosilikats 24 Gew.-% Natriumtriphosphat und 1 - 3 Gew.-%
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,2 \text{SiO}_2$ sowie übliche Tenside enthalten, und die
35 durch Sprühtrocknung hergestellt worden sind, belegt.

Vergleichbare Waschresultate sollen auch erhalten werden, wenn anstelle des Natriumtriphosphats andere Gerüstsubstanzen, wie z.B. Natriumpyrophosphat oder Natriumnitrilotriacetat, spezifische Polyphosphonate, wie z.B. die Alkalisalze der Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure oder der Ethan-1,1,2-triphosphonsäure, bzw. Polyacetate, wie z.B. Natriumethyldiamintetraacetat und Natriumnitrilotriacetat, Carboxylate, wie z.B. die Alkalicitrate, Polycarboxylate, wie z.B. polymere Verbindungen auf Basis von Maleinsäure, sowie anorganische Salze wie Alkalicarbonate und Bicarbonate, in Mengen von 5 - 50, vorzugsweise 10 - 55 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, eingesetzt werden.

15 Aus der deutschen Offenlegungsschrift 25 42 704 sind Waschmittel mit einem Gehalt an wasserunlöslichen Alumosilikat-Kationenaustauschern und Alkalipyrophosphat als lösliche Gerüstsubstanz bekannt. Diese Mittel enthalten ein Alkalisilikat der Zusammensetzung $M_2O \cdot 1,6 - 4 SiO_2$ (M steht
20 für Natrium oder Kalium), das man durch Dehydratisierung in ein Polymeres mit bestimmten Schwerlöslichkeitseigenschaften übergeführt hat. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß beim Bereiten der Waschlauge das Pyrophosphat zuerst mit den Härtebildnern des Wassers reagiert und diese aus-
25 fällt bevor das Silikatpolymere durch Rehydratisierung zu einem leichter löslichen Produkt gespalten wird. Das polymere schwerlösliche Alkalisilikat kann in den bekannten Waschmitteln in Mengen von 1 - 30 Gew.-%, das wasserunlösliche Alumosilikat in Mengen von 1 - 40 Gew.-% enthalten
30 sein.

In der deutschen Offenlegungsschrift 27 11 375 schließlich wird ein pulverförmiges Wasch- und Reinigungsmittel, das keine Tripolyphosphat- und Pyrophosphatgerüststoffe ent-
35 hält, beschrieben. Dieses Mittel kann als Gerüstsubstanz 5 - 50 Gew.-% eines wasserunlöslichen Alumosilikat-Kationenaustauschers in Kombination mit 4 - 40 Gew.-% eines

Magnesiumionen-unempfindlichen Tensids und größeren Mengen (etwa 13 - 40 Gew.-%) eines leicht löslichen Alkalisilikats der Zusammensetzung $M_2O \cdot 1,4 - 2,7 SiO_2$ (wobei M Natrium oder Kalium bedeutet) enthalten. Mit diesem in
5 größeren Mengen eingesetzten Alkalisilikat sollen die Magnesiumionen in der Waschlösung gebunden werden. Zur Herstellung der festen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel dieser Literaturstelle werden die Bestandteile zu einem wäßrigen Ansatz vermischt und vorzugsweise sprühge-
10 trocknet.

Gegenstand der älteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 28 14 083.2 der Anmelderin ist bereits ein weiterentwickeltes phosphatfreies, bleichendes Wasch-
15 mittel auf Basis von kationenaustauschendem Alkalialumosilikat, das neben einer ausgewählten Tensidkomponente bestimmte wasserlösliche organische Komplexbildner vom Typ der substituierten Phosphonsäuren und deren Alkalisalze, ausgewählt aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und
20 -triphosphonsäuren in Mengen von weniger als 1 Gew.-% Gesamtanteil, enthält. Die Mittel dieser älteren Patentanmeldung können zusätzlich in Mengen bis zu 7 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 2 - 5 Gew.-% übliche wasserlösliche Natriumsilikate der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 1 - 3,5 SiO_2$,
25 insbesondere der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2$ wie 1 : 2 bis 1 : 3,35, als Korrosionsinhibitor enthalten.

Die Alkalisilikate und davon insbesondere die Natriumsilikate erfüllen bekanntlich als Waschmittelbestandteil eine
30 Reihe von Funktionen. Zu den wichtigsten Eigenschaften der Alkalisilikate gehören ihre Wirkung als Alkaliträger und Puffersubstanz, die Förderung der Schmutzablösung durch gleichartige elektrostatische Aufladung der Oberflächen der Faser und der Schmutzteilchen, die Fähigkeit, den
35 Schmutz zu emulgieren und zu dispergieren, weiter die Fähigkeit, Schwermetallspuren, vor allem Eisen und Mangan, aus dem Waschwasser zu entfernen und so vorhandenes Perborat zu

stabilisieren, aber auch bis zu einem gewissen Umfang die Härtebildner des Wassers zu binden. Eine weitere chemische Eigenschaft von großer Bedeutung bei der Anwendung moderner Waschmittel ist die Wirkung der Alkalisilikate als Korrosionsinhibitoren gegenüber den Metallteilen der Waschmaschinen. Schließlich wäre als andere wichtige Eigenschaft der Alkalisilikate beim Herstellen von Waschmittelpulvern durch das Verfahren der Heißsprühtrocknung der positive Einfluß auf die Festigkeit der resultierenden Hohlkugelteilchen zu nennen.

Es hat sich gezeigt, daß die feinteiligen kationenaustauschenden Alkalialumosilikate, wenn sie in Waschmitteln in größeren Mengen zur Substitution der Phosphate eingesetzt werden, die Mehrzahl der genannten Funktionen des Alkalisilikats übernehmen. Es hat sich allerdings auch gezeigt, daß man zur Vermeidung von Korrosion in den Waschmaschinen auch in den Waschmitteln auf Basis der wasserunlöslichen Alumosilikate nicht ohne Alkalisilikat auskommt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Verwendung der kationenaustauschenden Alkalialumosilikate in Waschmitteln weiterzuentwickeln und auf die üblichen Waschmittelphosphate vollständig zu verzichten. Ein besonderes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die zur Korrosionsinhibierung erforderlichen geringen Mengen an Alkalisilikat in dem pulverförmigen Waschmittel in einer solchen Form vorliegen zu haben, daß auch bei der Anwendung dieser Mittel unter sehr kritischen Waschbedingungen auf den gewaschenen Textilien störende Rückstände, wie sie nach der oben abgehandelten Literatur zum Stande der Technik zu befürchten sind, nicht auftreten. Insbesondere zur Erreichung dieses Ziels der Erfindung konnten die Lehren des Standes der Technik, die sich mit dem Einarbeiten und Funktionieren von Alkalisilikat in alumosilikathaltigen Waschmitteln befassen, keine brauchbaren Anregungen geben. Weiter ist es ein Ziel

der Erfindung, den Anteil an wasserlöslichen Komplexbild-
nern, deren Anwesenheit in den alumosilikathaltigen Wasch-
mitteln zum Erreichen einer raschen Wasserenthärtung und
eines guten Waschergebnisses von Bedeutung sind, so gering
5 zu halten, daß sie die Abwässer nicht belasten.

Schließlich ist es auch ein Ziel der Erfindung, das phos-
phatfreie Waschmittel, das Gegenstand der älteren deutschen
Offenlegungsschrift 28 14 083 ist, so weiterzuentwickeln,
10 daß es nicht nur ein gutes Primär- und Sekundärwaschvermö-
gen, eine gute Bleichwirkung und hervorragende gewebescho-
nende Eigenschaften besitzt, sondern auch unter dem Ge-
sichtspunkt der Rückstandsbildung den üblichen phosphathal-
tigen Waschmitteln, die praktisch ausschließlich aus wasser-
15 löslichen Komponenten bestehen, nicht nachsteht.

Es wurde gefunden, daß sich diese und weitere Ziele mit
einem phosphatfreien Waschmittel auf Basis von größeren
Mengen an wasserunlöslichem, kationenaustauschendem Alkali-
20 alumosilikat, wasserlöslichen Komplexbildnersalzen, Tensi-
den sowie geringen Mengen eines Alkalisilikats erreichen
lassen, wenn ein wasserlösliches, festes Alkalisilikat mit
bestimmter Zusammensetzung und mit bestimmten Eigenschaf-
ten vorhanden ist.

25

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein phosphatfreies,
wasserunlösliche Alumosilikat-Kationenauscher, Tenside,
wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen, geringe
Mengen eines Alkalisilikats und gegebenenfalls eine Peroxy-
30 bleichkomponente enthaltendes Waschmittel, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es die folgenden Bestandteile enthält:

/8

- (i) 20 - 65 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinverteilten, synthetisch hergestellten, kristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden Alkali-alumosilikats der Formel
- 5 $0,7 - 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4,0 \text{ SiO}_2$, bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, das ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethode bei 22 °C ermitteltes Calciumbindevermögen von 50 bis
- 10 200, vorzugsweise 100 bis 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz besitzt, und wobei in der Formel Me Natrium oder Kalium bedeutet;
- (ii) 5 - 30 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend aus
- 15 wenigstens einem synthetischen anionischen, nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tensid, und gegebenenfalls schaum-inhibierenden Zusätzen; und
- (iii) 1 - 7, vorzugsweise 2 - 5 und insbesondere
- 20 2 - 3 Gew.-% eines festen, pulverförmigen Natriumsilikats der molaren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{ SiO}_2$, das einen Wassergehalt von 15 - 23, vorzugsweise von 18 - 21 Gew.-% aufweist, und dessen Löslichkeit in
- 25 Wasser beim Bereiten einer 5%igen wäßrigen Lösung - indem man zu 95 g vorgelegtem Wasser von 20 °C unter gleichförmigem Rühren mit etwa 180 - 200 Upm 5 g des Natriumsilikats auf einmal hinzugibt - nach 1 Minute
- 30 mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, nach 3 Minuten mindestens 95 Gew.-%, und nach spätestens 25 Minuten 100 Gew.-% beträgt;
- 35 wobei das Waschmittel ein Gemisch aus wenigstens zwei Pulverbestandteilen A) und B) darstellt, von denen

- A) ein durch Heißtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung der Bestandteile hergestellter Pulverbestandteil ist, der das wasserunlösliche Alkalialumosilikat gemäß (i), die Tensidkomponente gemäß (ii) - gegebenenfalls ohne die
5 oder ohne einen Teil der nichtionischen Tenside - sowie gegebenenfalls wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen enthält; und worin
- B) ein Pulverbestandteil ist, der das Natriumsilikatpulver gemäß (iii), gegebenenfalls zusammen mit organischen
10 komplexbildenden Gerüstsubstanzen und gegebenenfalls zusammen mit heißtrocknungsempfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen Waschmittelzusätzen, enthält.

15 Das Natriumsilikatpulver gemäß (iii) weist im allgemeinen ein Schüttgewicht von 350 - 800 g/l, vorzugsweise 350 bis 450 g/l und insbesondere von etwa 400 g/l auf, seine Teilchengrößenverteilung liegt im Bereich von 1 mm bis
20 0,05 mm, wobei mindestens 80 % der Teilchen kleiner als 0,5 mm sind.

Derartige leicht wasserlösliche Natriumsilikatpulver können durch Sprühtrocknung oder Walzentrocknung einer wäßrigen 35- bis 50%igen Lösung bei einer Temperatur von 100 bis
25 120 °C bei der Sprühtrocknung und 100 bis 140 °C bei der Walzentrocknung hergestellt werden. Besonders bevorzugte Waschmittel enthalten ein walzengetrocknetes Natriumsilikat, das man durch Trocknen einer 40- bis 50%igen wäßrigen
30 Lösung auf einer beheizten Walze bei 100 bis 140 °C bis auf einen Restwassergehalt von 15 - 23, insbesondere 18 bis 21 Gew.-% hergestellt hat. Ein derartiges Produkt wird auf ein Schüttgewicht von 350 - 450 g/l, insbesondere etwa 400 g/l eingestellt. Es besitzt hervorragende Löslichkeits-
35 keitstest bereits nach 3 Minuten in kaltem Wasser von

20 °C zu mindestens 99 % gelöst ist. Ein Produkt mit diesen Eigenschaften ist unter dem Namen Portil AW im Handel erhältlich.

- 5 Es wurde gefunden, daß bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zum Waschen von Textilien nicht nur eine gute Primär- und Sekundärwirkung erzielt wird, sondern auch das von der Fachwelt diskutierte Problem der Rückstandsbildung auf den gewaschenen Textilien nicht auftritt. Überraschenderweise wurde vielmehr beobachtet, daß bei verschiedenenartigen Rückstandsbestimmungsmethoden Meßwerte erhalten wurden, die bei den erfindungsgemäßen Mitteln günstiger waren als bei einem Vergleichswaschmittel, das nur aus wasserlöslichen Verbindungen zusammengesetzt war.
- 10
- 15 Ein Optimum an Waschwirkung, Gewebeschonung bei der Kochwäsche in Gegenwart von bleichenden Aktivsauerstoffverbindungen und an Perboratstabilität trotz Abwesenheit üblicher Stabilisatoren wie Magnesiumsilikat und Aminopolycarboxylaten wird - wie bei den Mitteln der älteren deutschen Patentanmeldung P 28 14 083.2 - dann erzielt, wenn die Mittel als wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen einen geringfügigen Zusatz von 0,05 - 0,75, vorzugsweise 0,2 - 0,6 Gew.-% eines Komplexbildners aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und -triphosphonsäuren in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze enthalten.
- 20
- 25

Zu diesen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und -triphosphonsäuren - die auch heterocyclisch substituierte Verbindungen mitumfaßt - gehören insbesondere solche Alkandi- und -triphosphonsäuren
5 bzw. ihre Alkali- und Erdalkalisalze, deren Alkangruppe durch die Hydroxyl-, Amino-, Phenyl- oder durch eine Hydroxyl-, Amino- oder Halogengruppen tragende Phenylgruppe substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Alkandi- und -triphosphonate der Gruppe bestehend aus
10 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-p-chlorphenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-1-p-chlorphenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure und Aminotrimethylentriphosphonsäure in Form
15 ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natriumsalze. Von diesen Verbindungen werden die Natrium- und Calciumsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, der 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure und der Aminotrimethylentriphosphonsäure besonders bevorzugt.
20

Die erfindungsgemäßen Waschmittel werden mit besonderem Vorteil für die Kochwäsche eingesetzt und enthalten daher vorzugsweise eine Peroxybleichkomponente, insbesondere
25 Perborat. Diese Bleichkomponente liegt als ein weiterer Pulverbestandteil C) des Mittels vor. Bevorzugte Kochwaschmittel enthalten - in Weiterentwicklung der Mittel der älteren deutschen Patentanmeldung P 28 14 083.2 - die folgenden Bestandteile:

- 5 a) 20 - 40 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinver-
teilten, synthetisch hergestellten,
kristallinen, gebundenes Wasser enthal-
tenden Alkalialumosilikats der Formel
 $0,7 - 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4,0 \text{ SiO}_2$,
bezogen auf die wasserfreie Aktivsub-
stanz = AS, das ein Calciumbindevermögen
von 50 - 200, vorzugsweise 100 - 200 mg
CaO/g AS besitzt, und wobei Me Natrium
oder Kalium bedeutet;
- 10 b) 5 - 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend
aus wenigstens einem anionischen, nicht-
ionischen, amphoteren oder zwitterioni-
schen Tensid, und gegebenenfalls schaum-
inhibierenden Zusätzen;
- 15 c) 0,05 - 0,75, vorzugsweise 0,2 - 0,6 Gew.-% eines
organischen Komplexbildners aus der
Gruppe der substituierten Alkandi- und
-triphosphonsäuren und deren Alkalisalze;
- 20 d) 10 - 35 Gew.-% einer anorganischen Perverbindung;
und
- e) bis zu 7 Gew.-% eines wasserlöslichen Natriumsili-
kats der Zusammensetzung
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 - 3,5 \text{ SiO}_2$,

25

und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente e)
2 - 5, insbesondere 2 - 3 Gew.-% eines festen, pulverförmigen
Natriumsilikats der molaren Zusammensetzung
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{ SiO}_2$, das einen Wassergehalt von 15 - 23,
30 vorzugsweise 18 - 21 Gew.-% aufweist, und dessen Löslich-
keit in Wasser beim Zubereiten einer 5%igen wäßrigen
Lösung, indem man zu 95 g vorgelegtem Wasser von 20 °C
unter gleichförmigem Rühren bei etwa 180 - 200 Upm 5 g des
Natriumsilikats auf einmal hinzugibt, nach 3 Minuten min-
35 destens 99 Gew.-% beträgt, gemäß der oben definierten
Komponente (iii) enthalten,

wobei das Waschmittel als Gemisch aus den drei Pulverbestandteilen A, B und C gemäß obiger Definition vorliegt und wobei die Komponente c) als Alkali- oder Erdalkalisalz vorhanden ist. In diesem Kochwaschmittel liegt demnach die anorganische Perverbindung als weiterer dritter Pulverbestandteil C vor, während der organische Phosphonatkomplexbildner sowohl im sprühgetrockneten Pulverbestandteil A enthalten als auch zusammen mit dem pulverförmigen Natriumsilikat bzw. dem Natriumperborat zugemischt sein kann. Die optimalen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Waschmittels werden vor allem dann erreicht, wenn der organische Phosphonatkomplexbildner zusammen mit dem pulverförmigen Natriumsilikat bzw. dem Natriumborat vermischt, d.h. als Komponente der oben definierten Pulverbestandteile B oder C vorhanden ist. Bei einer Herstellung des Waschmittels in großtechnischem Maßstab wird im allgemeinen aus wirtschaftlichen Erwägungen derjenigen Variante, bei der die geringen Mengen an den oben definierten Phosphonatkomplexbildnern im durch Heißzerstäuben getrockneten Pulverbestandteil A enthalten sind, der Vorzug gegeben.

Damit ein derartig hergestelltes Waschmittel, das auch optische Aufheller vom Typ der Diaminostilbensulfonsäuren enthält, die Eigenschaften eines üblichen hochphosphathaltigen Kochwaschmittels hinsichtlich Waschwirkung, Gewebeschonung und Perboratstabilität aufweist, wurde gefunden, daß die oben definierten Phosphonatkomplexbildner als Teil einer Stabilisatorkombination im durch Heißzerstäuben getrockneten Pulverbestandteil (Turmpulver) und mit einem enger begrenzten Natriumperboratmengenanteil zusammen im Waschmittel vorliegen müssen. Dieses Waschmittel enthält demnach

- 5 a) 30 - 40 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinver-
teilten, synthetisch hergestellten,
kristallinen, gebundenes Wasser enthal-
tenden Natriumalumosilikats vom Typ des
Zeoliths NaA mit einem Calciumbindever-
mögen von 100 - 200 mg CaO/g bezogen
auf die wasserfreie Substanz, und einer
Teilchengröße von $< 30 \mu$ und zu wenigstens
80 % von $8 - 0,01 \mu$;
- 10 b) 10 - 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend
aus wenigstens einem anionischen und/oder
nichtionischen Tensid, und gegebenenfalls
schauminhibierenden Zusätzen;
- 15 c) 1,00 - 2,55 Gew.-% einer Stabilisatorkombination, be-
stehend aus:
c 1) 0,05 - 0,75 Gew.-% eines organischen
Komplexbildners aus der Gruppe der
substituierten Alkandi- und -triphos-
phonsäuren, die in Form ihrer Alkali-
und/oder Erdalkalisalze vorliegen,
20 c 2) 0,8 - 1,5 Gew.-% Magnesiumsilikat, und
c 3) 0,15 - 0,3 Gew.-% Ethylendiamintetra-
essigsäure-Natriumsalz,
jeweils bezogen auf das gesamte Wasch-
mittel,
25 d) 18 - 22 Gew.-% Natriumperborat-Tetrahydrat, und
e) 2 - 3 Gew.-% eines festen, pulverförmigen
Natriumsilikats der molaren Zusammenset-
zung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{SiO}_2$, das einen
Wassergehalt von 15 - 23, vorzugsweise
30 18 - 21 Gew.-% aufweist, und dessen Lös-
lichkeit in Wasser beim Zubereiten einer
5%igen wäßrigen Lösung, indem man zu 95 g
vorgelegtem Wasser von 20°C unter gleich-
förmigem Rühren bei etwa 180 - 200 Upm
35 5 g des Natriumsilikats auf einmal hinzu-
gibt, nach 3 Minuten mindestens 99 Gew.-%
beträgt,

- wobei das Waschmittel als Gemisch aus den drei Pulverbestandteilen A), B) und C) vorliegt, von denen
- 5 A) ein durch Heißzerstäubungstrocknen einer wäßrigen Aufschlammung der Bestandteile hergestellter Pulverbestandteil ist, der das wasserunlösliche Natriumalumosilikat a), die Tensidkomponente gemäß b), gegebenenfalls ohne einen Teil der nichtionischen Tenside, sowie die Stabilisatorkombination gemäß c) enthält;
- 10 B) ein Pulverbestandteil ist, der das Natriumsilikatpulver gemäß e), gegebenenfalls zusammen mit heißstrocknungsempfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen Waschmittelzusätzen, enthält; und worin
- 15 C) der aus der Peroxybleichkomponente Natriumperborat bestehende dritte weitere Pulverbestandteil ist.

Wie bereits ausgeführt enthält das Waschmittel im Pulverbestandteil A) vorzugsweise übliche optische Aufheller

20 in den üblichen Mengen.

Als kationenaustauschende Alkalialumosilikate (i) bzw. ä) eignen sich prinzipiell die in der obengenannten DE-OS 24 12 837 beschriebenen kristallinen Produkte, die im all-

25 gemeinen Teilchengrößen unterhalb von 50μ , im wesentlichen unterhalb von 40μ und meist im Bereich von $20 - 0,1 \mu$ aufweisen. Mit Vorteil verwendet man in den erfindungsgemäßen Mitteln gebundenes Wasser enthaltende kristalline Natriumalumosilikate der Zusammensetzung $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot$

30 $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$, deren Wassergehalt je nach den Verarbeitungsbedingungen schwanken kann und im fertigen Waschpulver im allgemeinen bei 18 - 22 Gew.-% liegt. Derartige Alumosilikate werden u.a. auch als "Zeolith NaA" bezeichnet. Insbesondere werden solche Produkte dieser

Zusammensetzung und Kristallstruktur eingesetzt, bei deren Herstellung durch geeignete Auswahl der Ansatzbedingungen dafür gesorgt wurde, daß die resultierenden Kristallite abgerundete Ecken und Kanten aufweisen und ihre Teilchen-
5 gröÙe unterhalb 30μ und zu wenigstens 80 % im Bereich von $8 - 0,01 \mu$ liegt, und der mittlere Teilchendurchmesser $3 - 6 \mu$ beträgt. Derartige Alumosilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten werden in der DE-OS 25 31 342 beschrieben.

10 Nach den Beobachtungen der Anmelderin werden mit dem erfindungsgemäÙen Waschmittel bei der Anwendung unter den Bedingungen der KochwäÙsche in der Waschmaschine sowohl die Calcium- als auch die Magnesiumionen des Waschwassers
- die darin bei durchschnittlichen Härtegraden im allge-
15 meinen im Verhältnis Ca : Mg wie etwa 5 : 1 vorhanden sind - gleichermaßen durch das Alumosilikat gebunden. Eine problemlose Entfernung der Calciumhärte und der Magnesiumhärte wird auch noch in künstlich angesetzten heißen Waschlauge
20 n von 16°d und einem Verhältnis der Calcium- zu den Magnesiumionen wie 1 : 1 erreicht.

Eine beschleunigte, bereits beträchtlich unterhalb der Kochwaschtemperatur einsetzende Entfernung auch der Magnesiumhärte läÙt sich erzielen, wenn man ein Natrium-
25 alumosilikat der Zusammensetzung $0,7 - 1,35 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$ einsetzt, das ein binäres Gemisch von 40 - 90 % Partikeln des Zeoliths NaA und 10 bis 60 % Partikeln des Zeoliths HS (Hydrosodalith) darstellt. Ein derartiges Alumosilikat weist in der erwärmten Wasch-
30 flotte bereits ab einer Temperatur von 50°C ein Calciumbindevermögen von 100 - 165 mg CaO/g und ein Magnesiumbindevermögen von 50 - 110 mg MgO/g - jeweils bezogen auf die wasserfreie Substanz - auf. Diese Alumosilikat-Gemische, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Wasch-
35 und Reinigungsmitteln sind in der DE-OS 25 43 941 beschrieben, auf die als Offenbarung im Rahmen dieser Erfindung ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltene Tensidkomponente (ii) bzw. b) besteht vorzugsweise aus einer Kombination (ba) der Zusammensetzung:

- 5 (ba1) 1 Gewichtsteil wenigstens eines nichtionischen Tensids aus der Gruppe der ethoxylierten aliphatischen C_{10} - C_{20} -Alkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 - 20;
- 10 (ba2) 0,3 - 1,75, vorzugsweise 0,3 - 1,0 Gewichtsteile einer schauminhibierenden Alkaliseife aus C_{12} - C_{22} -Fettsäuren, enthaltend zu mehr als 50 Gew.-% Alkalisalze von gesättigten C_{18} - C_{22} -Fettsäuren, und die durch einen nichttensidischen Schauminhibitor im Verhältnis Seife zu nichttensidischem Schauminhibitor wie 25 : 1 bis 2 : 1 teilweise ersetzt sein kann;
- 15 und
- (ba3) 0,5 - 6, vorzugsweise 0,8 - 4 Gewichtsteile eines anionischen Tensids vom Sulfonat- und/oder Sulfat-Typ.

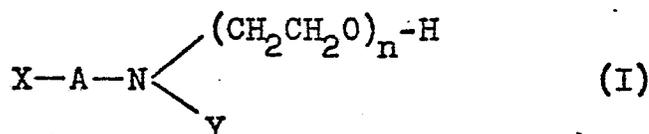
20 Die erfindungsgemäßen Waschmittel, die eine Tensidkomponente gemäß (ba) enthalten, zeigen insbesondere bei der Anwendung in Trommelwaschmaschinen eine ausgezeichnete Schaumregulierung während des gesamten Kochwaschprogramms

25 und beim Ausspülen der Waschflotte.

Zum Entfernen von insbesondere hydrophoben Verschmutzungen eignen sich bevorzugt schaumregulierte Präparate, die als Tensidkomponente (ii) bzw. b) die folgende Kombination (bb)

30 aufweisen, die aus

- (bb1) 1 Gewichtsteil wenigstens eines nichtionischen Tensids aus der Gruppe der ethoxylierten aliphatischen C_{10} - C_{20} -Alkohole mit einem Äthoxylierungsgrad von 2 - 20;
- 5 (bb2) 0,05 - 0,75 Gewichtsteilen einer schaumminhibierenden Alkaliseife aus C_{12} - C_{22} -Fettsäuren, enthaltend zu mehr als 50 Gew.-% Alkalisalze von gesättigten C_{18} - C_{22} -Fettsäuren; und
- 10 (bb3) 0,05 - 0,3, vorzugsweise 0,1 - 0,25 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel I



- 15 in der X-A- einen C_{10} - C_{18} -Fettsäurerest, oder X einen end- oder innenständigen β -Hydroxy- (C_8-C_{22}) -Alkylrest und in diesem Falle A eine einfache C-N-Valenz oder einen gegebenenfalls mit Polyethylen-glycolethergruppen substituierten Aminoalkylen- oder
- 20 Polyaminopolyalkylenrest, Y Wasserstoff oder den Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-H}$ und n und m jeweils Zahlen zwischen 1 und 3 bedeuten,

besteht.

- 25 Waschmittel, die Gemische der Tensidkomponenten (ba) und (bb) enthalten, sind ebenfalls bevorzugt. Bevorzugt sind auch solche Waschmittel, deren Tensidanteil aus einem Gemisch der Tensidkomponente (ba) und einem Tensidtyp (bb3), d.h. Verbindungen der Formel I bestehen, wobei der Tensid-
- 30 typ (bb3) 5 - 25 Gew.-% des Tensidgemisches ausmachen kann und vorzugsweise aus Cocosfettsäuremonoethanolamid besteht.

Die anionischen Tenside vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp der Tensidkomponente (ba) bestehen vorzugsweise aus Alkylbenzolsulfonaten und/oder aus Alkansulfonaten. Der Einsatz von waschaktiven Alkansulfonaten im Rahmen dieser Tensidkomponente ist im Hinblick auf deren rasch und vollständig verlaufenden biologischen Abbau im Abwasser und wegen ihrer geringen Toxizität besonders bevorzugt. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln, die eine Tensidkomponente (ba) mit Alkansulfonat sowie optische Aufheller enthalten, die aus der DE-OS 25 04 276 bekannte Problematik der Unverträglichkeit der Alkansulfonate mit den in Waschmitteln üblichen optischen Aufhellern vom Typ der 4,4'-Bis-(triazinylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, die zu einer gelb-grünlichen bis gelb-grauen Verfärbung des Waschmittelpulvers bei dessen Lagerung führen, nicht auftritt, so daß die Verwendung von Alkansulfonaten als anionische Tenside im Rahmen der Erfindung nicht an die Wahl von speziellen, mit Alkansulfonaten verträglichen optischen Aufhellern gebunden ist.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittel mit einer Tensidkomponente (ba) in der Kochwäsche in Trommelwaschmaschinen ist die Schaumsicherheit beim Waschen und Ausspülen auch noch gewährleistet, wenn die angegebenen Mengen an Alkylbenzolsulfonat und/oder Alkansulfonat bis zu einem Drittel ihrer Menge durch die stärker schäumenden anionischen Tenside vom Typ der α -Sulfofettsäureester, der Olefinsulfonate, der Fettalkoholsulfate und der Fettalkoholpolyglycoethersulfate, die ebenfalls eine gute biologische Abbaubarkeit und geringe Toxizität aufweisen, ersetzt sind.

- Die in den Kombinationen (ba) und (bb) enthaltenen nicht-ionischen Tenside aus der Gruppe der ethoxylierten aliphatischen C_{10} - C_{20} -Alkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von 2 - 20 bestehen vorzugsweise aus binären Gemischen
- 5 separat hergestellter Ethylenoxidanlagerungsprodukte mit durchschnittlichen Ethoxylierungsgraden einerseits von 2 - 7 und andererseits von 8 - 20 Mol EO und einem Verhältnis der niedrig ethoxylierten zu der höher ethoxylierten Verbindung von 3 : 1 bis 1 : 3.
- 10 Bevorzugte nichtionische Tenside sind solche, deren aliphatische Gruppe sich von primären Alkanolen und Alkenolen ableitet und die aus natürlichen und synthetischen Quellen stammen. Besonders bevorzugt werden wegen ihrer guten bio-
- 15 logischen Abbaubarkeit in Verbindung mit der leichten Zugänglichkeit die Ethoxylierungsprodukte von natürlichen Fettalkoholen mit insbesondere C_{12} - C_{18} -Alkyl- und -Alkenylgruppen.
- 20 Ebenfalls bevorzugt sind die Ethoxylierungsprodukte der sogenannten Oxoalkohole, die man aus Olefinen durch Hydroformylierung und Hydrierung erhält, und die primäre aliphatische Alkohole mit einer die biologische Abbaubarkeit nicht beeinträchtigenden α -Methylverzweigung darstellen.
- 25 Ersetzt man einen ethoxylierten Fettalkohol durch einen ethoxylierten Oxoalkohol mit gleichem Verhältnis von hydrophobem und hydrophilem Molekülteil in den beiden oben definierten Tensidkomponenten (ba) und (bb), so ist bei mengengleichem Ersatz die Auswaschbarkeit von hydrophobem
- 30 Schmutz verbessert.

Bei den in der Tensidkomponente (bb) enthaltenen Verbindungen (bb3) der Formel I handelt es sich um die gegebenenfalls noch ethoxylierten Anlagerungsprodukte von 1 Mol eines niedermolekularen Amins, insbesondere des

5 Mono- oder Diethanolamins, Ethylendiamins, Diethylentriamins oder Triethylentetramins, an 1 Mol eines end- oder innenständigen C_8 - C_{22} -Epoxyalkans, insbesondere C_{10} - C_{18} -Epoxyalkans. Diese Verbindungen der Formel I sind bereits als waschkraftverstärkender Zusatz für Waschmittel in der

10 deutschen Offenlegungsschrift 27 03 020 beschrieben worden. Unter die Verbindungen (bb3) der Formel I fallen auch die Ethanolamide der C_8 - C_{18} -Fettsäuren, vorzugsweise der C_{12} - C_{14} -Fettsäuren, und insbesondere die Monoethanolamide, die auch besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen der

15 Formel I sind demnach im weitesten Sinne ebenfalls als nichtionische Tenside anzusehen.

Fertig formulierte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten im allgemeinen in Mengen von 1 - 50

20 Gew.-% weitere übliche, den Gebrauchswert verbessernde Zusätze, insbesondere einen Vergrauungsinhibitor, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Enzyme, Antimikrobika, optische Aufheller, Textilweichmacher, Farb- und Duftstoffe, Natriumsulfat als Füllmittel sowie Wasser, das in den

25 Kristallen der wasserlöslichen Salze und insbesondere in den Alumosilikaten gebunden ist, und einen Anteil von etwa 2 - 18 Gew.-% des rieselfähigen Waschmittelpulvers ausmachen kann.

30 Ein wesentliches Kennzeichen der erfindungsgemäßen Waschmittel ist ihr Vorliegen als ein Gemisch aus den oben definierten Pulverbestandteilen A und B, wobei im Falle der Waschmittel mit Bleichwirkung ein weiterer, die Peroxybleichkomponente enthaltender Pulverbestandteil C im Ge-

35 misch vorliegt,

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Waschmittel. Dieses Verfahren umfaßt in seiner allgemeinsten Form das Herstellen einer Pulverkomponente durch Heißzerstäubungstrocknen einer wäßrigen Suspension, das Herstellen einer weiteren Pulverkomponente durch eine von dieser Trocknungsmethode verschiedene Methode, und Vermischen der Pulverkomponenten, gegebenenfalls unter Hinzufügen einer Peroxybleichkomponente, speziell des Natriumperborats, als weitere Pulverkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß man die oben definierten wasserunlöslichen Alkalialumosilikate gemäß (i) bzw. a), die oben definierte Tensidkomponente gemäß (ii) bzw. b), gegebenenfalls ohne die oder einen Teil der nichtionischen Tenside, sowie gegebenenfalls wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen mit Wasser aufschlämmt und durch Heißzerstäuben in die Pulverkomponente A überführt, daß man weiter das oben definierte Natriumsilikatpulver gemäß (iii) bzw. e) gegebenenfalls mit pulverförmigen, wasserlöslichen, komplexbildenden Gerüstsubstanzen vermischt und zu diesem Pulver gegebenenfalls heißtrocknungs-empfindliche nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls weitere hydrolyse- und temperaturempfindliche Waschmittelbestandteile hinzufügt, und die so resultierende Pulverkomponente B mit der Pulverkomponente A auf übliche Weise vermischt, wobei man die Mengenteile von A und B so wählt, daß in dem resultierenden Gemisch die Bestandteile (i), (ii) und (iii) in den oben für das Waschmittel angegebenen Mengenteilen vorliegen.

Das Verfahren zur Herstellung des oben definierten Kochwaschmittels, das eine Stabilisatorkombination c) im Turmpulverbestandteil A enthält, ist weiter dadurch gekennzeichnet, daß man das Alumosilikat a), die Tensidkomponente b) und die Stabilisatorkombination c), gegebenenfalls ohne einen Teil der nichtionischen Tenside von b) und vorzugsweise optische Aufheller und weitere Zusätze wie Vergrauungsinhibitoren und Natriumsulfat mit Wasser auf-

schlämmt und durch Heißzerstäubungstrocknung in die Pulverkomponente A überführt, daß man weiter das oben definierte Natriumsilikatpulver gemäß e) gegebenenfalls mit heiß-

5 trocknungsempfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen Waschmittelbestandteilen vermischt, und die so resultierende Pulverkomponente B sowie das Natriumperborat mit der Pulverkomponente A auf übliche Weise vermischt, wobei man die Mengenanteile von A, B und C so wählt, daß

10 in dem resultierenden Gemisch die Bestandteile a) bis e) in den oben für dieses Waschmittel angegebenen Mengenbereichen vorliegen.

Unter den als Peroxybleichkomponente dienenden, in Wasser

15 H_2O_2 liefernden Verbindungen ist das Natriumperborat-tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) von besonderer praktischer Bedeutung; daneben kommt auch die Monohydrat-Verbindung ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) in Betracht. Es sind ferner aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax

20 $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch

25 H_2O_2 liefernde persäure Salze, wie z.B. Caroate ($KHSO_5$), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden. Als wasserunlösliche Peroxystabilisatoren, die als Bestandteil der Stabilisatorkombination vorzugsweise 0,8 bis 1,5 % vom Gewicht des gesamten Präparats ausmachen, eignen sich

30 die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate $MgO : SiO_2 = 4 : 1$ bis $1 : 4$,

vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1. Als wasserlösliche Stabilisatoren, die vorzugsweise zusammen mit den wasserunlöslichen vorhanden sind, kommen die organischen Schwermetallkomplexbildner vom Typ der

5 Amino- bzw. Iminopolycarbonsäuren, wie z.B. die Ethylen-diaminotetraessigsäure, die Diethylentriaminopentaessigsäure bzw. die Iminotriessigsäure und deren Alkali- und/oder Erdalkalisalze in Betracht.

10 Zur Herstellung der Pulverkomponente A werden die Alumosilikate zweckmäßigerweise in dem von ihrer Herstellung her noch feuchten Zustand, beispielsweise als wäßrige Suspension oder als feuchter Filterkuchen, eingesetzt, und zwar vorzugsweise indem man diese feuchten

15 Alumosilikate zunächst, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Wasser und einem Dispergiermittel in stabile pumpfähige Suspensionen mit einem Alumosilikatgehalt von ca. 40 Gew.-% und darüber - bezogen auf die wasserfreie Substanz - und einem Gehalt von 0,3 - 4 Gew.-% an dem

20 Dispergiermittel, überführt.

Als Dispergiermittel werden prinzipiell solche Verbindungen bevorzugt, die selbst wirksame Waschmittelbestandteile darstellen und insbesondere solche, die bereits als

25 Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels vorgesehen sind. Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Stabilisierungsmittel für wäßrige Suspensionen der Alumosilikate die in den Tensidkomponenten (ba) und (bb) bevorzugt enthaltenen ethoxylierten aliphatischen

30 C₁₀-C₂₀-Alkohole mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 2 - 7 Mol EO, bzw. die in der Kombination (bb) als Bestandteil (bb3) vorhandene Verbindung der Formel I verwendet. Pumpfähige stabile Alumosilikatsuspensionen u.a. mit ethoxylierten Alkoholen wie z.B. Talg-

35 alkohol + 5 Mol Ethylenoxid oder Fettsäureethanolamiden

wie z.B. Laurinsäuremonoethanolamid als Dispergiermittel, werden in der DE-OS 25 27 388 näher beschrieben. Die gegebenenfalls ethoxylierten Addukte von Epoxyalkanen und niedermolekularen Aminen der oben definierten Formel I
5 werden als Dispergiermittel für Alumosilikatsuspensionen in der DE-OS 27 02 979 näher beschrieben.

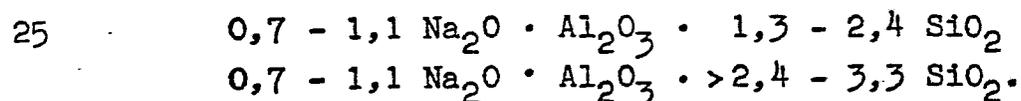
Die durch Vermischen von Alumosilikat, Wasser und Dispergiermittel hergestellten Suspensionen zeichnen sich durch
10 eine hohe Stabilität aus; sie lassen sich bei Raumtemperatur oder auch bei höheren Temperaturen aufbewahren, durch Rohrleitungen, in Tankwagen oder auf andere Weise transportieren, bevor sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Pulverkomponente A) eingesetzt werden.
15 Dabei werden im allgemeinen in die zunächst bereiteten Suspensionen des Alumosilikats die übrigen Bestandteile der Pulverkomponente A) eingetragen und die resultierende wäßrige, fließfähige Mischung der Zerstäubungstrocknung unterworfen. Sofern die niedrig ethoxylierten aliphatischen
20 Alkohole der Tensidkomponenten sowie die Verbindungen der Formel I der Tensidkomponente (bb) nicht vollständig als Suspensionshelfsmittel eingesetzt worden sind, empfiehlt sich - wegen ihrer meist flüssig-viskosen Beschaffenheit - ihre Einarbeitung in die Pulverkomponente B), beispielsweise
25 weise durch Aufsprühen auf das Silikatpulver (iii).

Bei den einzusetzenden Alumosilikaten handelt es sich - wie bereits ausgeführt - um synthetische kristalline Produkte; selbstverständlich sind auch Mischungen von
30 kristallinen und amorphen Produkten bzw. teilkristalline Produkte im Sinne der Erfindung einsetzbar.

Die Herstellung der Alumosilikate kann z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung vorliegende Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Alumosilikate. Auch aus $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. -aluminatlösungen Alumosilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen.

15. Bevorzugte Alumosilikate besitzen ein etwa im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g AS ,³ meist bei etwa 100 - 180 mg CaO/g AS liegendes Calciumbindevermögen; dieses findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 3,3 \text{ SiO}_2$.

20 Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen, die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:



Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm. Zur Herstellung, Charakterisierung und Verwendung zum Waschen und Reinigen dieser, auch als Zeolithe NaA und NaX bezeichneten Alumosilikat-Typen wird auf die DE-OS 24 12 837 verwiesen.

Die von ihrer Herstellung zunächst noch wasserfeuchten Alumosilikate, die als wäßrige Suspensionen oder feuchte Filterkuchen vorliegen können, lassen sich auf übliche Weise in trockene Pulver überführen, indem man einen Teil
5 des Wassers zunächst mechanisch entfernt und sie anschließend trocknet, z.B. bei Temperaturen von 50 - 400 °C. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das äußerlich trocken wirkende Pulverprodukt mehr oder weniger, meist 5 - 35 Gew.-% gebundenes Wasser. Zweckmäßigerweise geht
10 man beim Trocknen nicht über 200 °C hinaus, wenn das Alumosilikat für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgesehen ist; derartige Alumosilikatpulver haben einen Wassergehalt von etwa 18 - 22 Gew.-%. Die Alumosilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung
15 überhaupt nicht getrocknet zu werden, wenn man sie nach der Lehre der DE-OS 25 27 388 mit einem bestimmten Dispergiermittel und Wasser in eine stabile Suspension überführt und diese zur Weiterverarbeitung zu Waschmitteln verwendet. Abgesehen von der Energieeinsparung
20 durch den Wegfall der Trocknungsstufe wird durch diesen Verarbeitungsmodus eine Agglomerierung der Primärteilchen zu unerwünschten größeren Teilchen (Sekundärteilchen), wie sie bei der üblichen Trocknung beobachtet wird, und deshalb Mahl- und Siebmaßnahmen erforderlich macht,
25 praktisch vollständig vermieden.

Bei sämtlichen Angaben zum Wassergehalt bzw. Feststoffgehalt oder zum Gehalt an Aktivsubstanz (= AS) der Alumosilikate wird allerdings auf deren Zustand Bezug genommen,
30 der nach einstündigem Trocknen bei 800 °C erreicht wird. Bei dieser Trocknung wird das anhaftende und das gebundene Wasser praktisch völlig entfernt. Diese Bezugsgröße des bei 800 °C während 1 Stunde getrockneten Alumosilikats ist besonders wichtig zur Festlegung des Calciumbindevermögens.
35

Das Calciumbindevermögen der Alumosilikate wird bestimmt, indem man 1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg $\text{CaO/l} = 30^\circ\text{dH}$) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung mit 1 g Alumosilikat versetzt (auf AS bezogen) und dann die Suspension 5 15 min. lang bei einer Temperatur von 22 bzw. 50 bzw. 90 °C kräftig rührt. Nach Abfiltrieren des Alumosilikats bestimmt man die Resthärte x des Filtrats. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen für das Alumosilikat zu 10 $(30 - x) \cdot 10 \text{ mg CaO/g AS}$.

Zur Bestimmung des Magnesiumbindevermögens wird in analoger Weise eine wäßrige, 1,0877 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter enthaltende Lösung (= 215 mg $\text{MgO/l} = 30^\circ\text{d MgO}$) verwendet. 15 Das Magnesiumbindevermögen errechnet sich zu $(30 - x) \cdot 7,19 \text{ mg MgO/g AS}$.

Die Teilchengrößen der Alumosilikate lassen sich z.B. mittels Sedimentationsanalyse bestimmen.

20

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Tenside weisen im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslichmachende anionische, amphotere bzw. zwitterionische oder nichtionische Gruppe 25 auf. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 12 - 18 C-Atomen oder um einen alkyларomatischen Rest mit 6 - 18, vorzugsweise 8 - 16 aliphatischen C-Atomen.

30

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen in erster Linie die Alkylbenzolsulfonate mit C_{9-15} -Alkylgruppen und die Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, in Betracht. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z.B. die α -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z.B. Cocosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10-20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 - 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Bei den erfindungsgemäß geeigneten nichtionischen Tensiden handelt es sich um die Anlagerungsprodukte von 1 - 40, vorzugsweise 2 - 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 - 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole und Carbonsäuren. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 - 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z.B. Cocos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlängen, oder an entsprechende sekundäre Alkohole, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglycoether mit 2 - 7 Ethylenglycoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Von besonderem praktischem Interesse sind wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit vor allem die Ethoxylierungsprodukte von primären aliphatischen Alkanolen und Alkenolen.

Typische Vertreter für die erfindungsgemäß verwendbaren nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 - 7 sind beispielsweise die Verbindungen Cocosfettalkohol-3-EO (EO = Ethylenoxid), Talgfettalkohol-5-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-5-EO (Jodzahl 30 - 50), Talgfettalkohol-7-EO, synth.-C₁₂-C₁₆-Fettalkohol-6-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol-3-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-7-EO, 1-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-5-EO (i = innenständig); sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-4-EO.

10

Beispielhafte Vertreter für die nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 - 20, insbesondere 9 - 15, sind die Verbindungen Cocosfettalkohol-12-EO, synth.-C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-9-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-10-EO, Talgfettalkohol-14-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol-13-EO, C₁₅-C₁₈-Oxoalkohol-15-EO, 1-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-9-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-11-EO, sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-9-EO.

Ferner sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 20 - 250 Ethylenglycolethergruppen und 10 - 100 Propylenglycolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglycol, Alkylendiamin-polypropylenglycol und an Alkylpolypropylenglycole mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen 25 die Polypropylenglycolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Cocosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxy-30 ethylaminoxid.

Bei den amphoteren Tensiden handelt es sich um Verbindungen, die sowohl eine anionische als auch eine kationische Gruppe im selben Molekül enthalten. Geeignete Verbindungen sind die Derivate aliphatischer C₈-C₁₈-Amine mit einer wasserlöslichmachenden Gruppe, wie z.B. der Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe. Typische Vertreter der ampho-

teren Tenside sind die Natriumsalze der 2-Dodecylaminopropionsäure und der 3-Dodecylaminopropansulfonsäure und ähnliche Verbindungen, wie z.B. sulfatierte Imidazolinderivate. Als zwitterionische Tenside kommen bevorzugt Derivate

5 aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C_8 - C_{18} -Rest besteht und ein weiterer eine anionische wasserlöslich-

10 machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält, in Betracht. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver

15 Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Talgaalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropyl-

20 sulfat; 3-(N-Cocosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-

25 ammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Als schauminhibierende Zusätze kommen schaumdämpfende

30 Seifen und nichttensidische Schauminhibitoren in Betracht. Die schaumdämpfende Wirkung der Seifen steigt im allgemeinen mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an, so daß als schauminhibierende Seifen sich

35 besonders solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft eignen, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{22} -Fettsäuren aufweisen, beispielsweise die Derivate hydrierter Fischtrane und Rapsöle. In der Praxis verwendet man meist Fettsäuregemische mit einer Kettenlängenverteilung von C_{12} bis C_{22} , die zu wenigstens 50 Gew.-% aus C_{18} - C_{22} -

40 Fettsäuresalzen (Jodzahl < 5) bestehen. Für die Kombination mit nichttensidartigen Schauminhibitoren eignen sich auch schaumdämpfende Seifen von gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäuren, insbesondere von überwiegend C_{16} - C_{18} -Fettsäuren, beispielsweise die Seife der hydrierten Talgfettsäure. In diesen

45 Kombinationen, die ein Mengenverhältnis von Seife zu nichttensidartigem Schauminhibitor von 20 : 1 bis 5 : 1 aufweisen, dämpft die Seife vor allem das Schäumen beim Aus-

spülen der Waschlauge.

Bei den gegebenenfalls in Kombination mit den schauminhin-
bierenden Seifen eingesetzten nichttensidischen Schaumin-
hibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserunlös-
liche, meist aliphatische C_8-C_{22} -Kohlenstoffreste enthal-
5 tende Verbindungen. Geeignete nichttensidartige Schaumin-
hibitoren sind z.B. die N-Alkylaminotriazine, d.h. Um-
setzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 - 3 Mol
eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8 - 18
C-Atomen im Alkylrest. Geeignet sind auch propoxylierte
10 und/oder butoxylierte Aminotriazine, z.B. die Umsetzungs-
produkte von 1 Mol Melamin mit 5 - 10 Mol Propylenoxid
und zusätzlich 10 - 50 Mol Butylenoxid sowie die alipha-
tischen $C_{18}-C_{40}$ -Ketone, wie z.B. Stearon, die Fettketone
aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure usw. sowie
15 ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelz-
punkten unterhalb $100^{\circ}C$ und polymere siliciumorganische
Verbindungen vom Typ der Silikonöle, insbesondere ein
durch feinteiliges SiO_2 aktiviertes Polydimethylsiloxan.

20 Bei den in den erfindungsgemäßen Mitteln mit der Tensid-
kombination (bb) enthaltenen Verbindungen der Formel I
handelt es sich im Falle der Hydroxyalkylamine (in der
Formel I bedeuten X einen β -Hydroxyalkylrest und A eine
einfache C-N-Bindung) in erster Linie um Verbindungen,
25 die in 1- oder 2-stufiger Reaktion aus endständigen oder
innenständigen Epoxyalkanen hergestellt wurden, indem
man zunächst mit Mono- oder Diethanolamin bzw. Mono- oder
Diisopropanolamin, mit Ammoniak, einem Alkylendiamin,
Polyalkylenpolyamin oder Hydroxyalkylpolyamin umsetzte
30 und diese Additionsprodukte gegebenenfalls noch in zwei-
ter Stufe ethoxylierte.

Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Epoxyalkane werden in
an sich bekannter Weise aus den entsprechenden Olefinen
35 bzw. Olefingemischen erhalten.

Als endständige Epoxyalkane wurden bevorzugt solche mit Kettenlängen des Bereichs C_{12} - C_{18} für die Herstellung der Hydroxyalkylamine der Formel I eingesetzt.

- 5 Bevorzugt eingesetzte innenständige Monoolefine einer C_{11} - C_{14} -Fraktion und einer C_{15} - C_{18} -Fraktion hatten die folgende Kettenlängenverteilung:

10 C_{11} - C_{14} -Fraktion: C_{11} -Olefine ca. 22 Gew.-%, C_{12} -Olefine ca. 30 Gew.-%, C_{13} -Olefine ca. 26 Gew.-%, C_{14} -Olefine ca. 22 Gew.-%;

C_{15} - C_{18} -Fraktion: C_{15} -Olefine ca. 26 Gew.-%, C_{16} -Olefine ca. 35 Gew.-%, C_{17} -Olefine ca. 32 Gew.-%, C_{18} -Olefine ca. 7 Gew.-%.

15

Typische Vertreter von Hydroxyalkylaminen der Formel I sind beispielsweise die folgenden Verbindungen (Trübungspunkte gemessen in wäßrigem Butyldiglycol nach DIN 53917):

- 20 1. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Diethanolamin; Trübungspunkt $< 0^{\circ}\text{C}$.
2. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Monoethanolamin; Trübungspunkt 34°C .
- 25 3. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Bis-Hydroxyethoxyethylamin; Trübungspunkt 44°C .
- 30 4. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Diethanolamin, zusätzlich ethoxyliert mit einem Mol Ethylenoxid; Trübungspunkt 32°C .
- 35 5. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Diethanolamin, zusätzlich ethoxyliert mit 2 Mol Ethylenoxid; Trübungspunkt 45°C .

6. Das Umsetzungsprodukt aus einem innenständigen C_{11} - C_{14} -Epoxyalkan und Ethylendiamin, zusätzlich umgesetzt mit 4 Mol Ethylenoxid; Trübungspunkt $72,5^{\circ}C$.
- 5 7. Das Umsetzungsprodukt von α -Epoxyoctan und Ethylendiamin; Trübungspunkt $15^{\circ}C$.

Bei den Verbindungen der Formel I in der Tensidkombination (bb) handelt es sich im Falle der Fettsäureethanolamide (in der Formel I bedeutet X-A- einen Fettsäurerest) vorzugsweise um Fettsäuremonoethanolamide aus einzelnen Fettsäuren oder Fettsäuregemischen, insbesondere des Kettenlängenbereichs C_{10} - C_{18} , die natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein können. Die Fettsäuren können gesättigt und ungesättigt sein; geeignet sind insbesondere die Monoethanolamide gemischter Fettsäuren aus natürlichen Quellen, wie z.B. die Derivate der aus Cocosfett, Palmkernöl oder Talg erhältlichen Fettsäuren. Beispiele derartiger Fettsäuremonoethanolamide sind die Verbindungen: Laurinsäuremonoethanolamid, Cocosfettsäuremonoethanolamid, Myristinsäuremonoethanolamid, Palmitinsäuremonoethanolamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Ölsäuremonoethanolamid, Talgfettsäuremonoethanolamid.

- 25 Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage. beispielsweise die

Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z.B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyethoxycarbonyl-, die Acetylamino- oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diethylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylen und 1-Ethyl-3-phenyl-7-diethylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls anwesend sein; z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

20 In den Präparaten können auch Vergrauungsinhibitoren enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Bevorzugt sind carboxymethylierte Cellulose oder Stärke in Form ihrer Natriumsalze und/oder Methylcellulosen. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Umfärbemitteln vom Typ des Polyvinylpyrrolidons sind brauchbar.

Beispiele

Es wird zunächst eine Herstellungsvorschrift für die Alumosilikate angegeben; andere bekannte Verfahren zur
5 Herstellung der Alumosilikate können ebenfalls verwendet werden.

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die Natriumaluminatlösung vorgelegt und unter starkem Rühren mit der Natriumsilikatlösung versetzt. Gerührt wurde mit einem Rührer
10 mit Dispergierscheibe bei 3000 Umdrehungen/min. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumalumosilikat. Nach 10 Minuten langem
15 Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter übergeführt und unter Rühren (250 - 500 Umdrehungen/min.) auf 80 - 130 °C zum Zwecke der Kristallisation ca. 6 Stunden erhitzt. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser bis zu einem pH-Wert von ca. 10 - 11 des
20 ablaufenden Waschwassers wurde der Filterkuchen entweder getrocknet - z.B. 24 Stunden bei 100 °C - und dann zu einem feinen Pulver zerdrückt, oder man benutzte zur Herstellung der Wasch- bzw. Reinigungsmittel einen wäßrigen
25 Brei, vorzugsweise eine wäßrige Suspension des Alumosilikats. Genauere Angaben zur Höhe der Temperatur, der Erhitzungsdauer und der Art des Aufarbeitens werden in den Herstellungsvorschriften für die folgenden einzelnen repräsentativen Alumosilikat-Typen gemacht.

Alumosilikat Im

- Fällungsansatz: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 , 66,5 % H_2O ;
0,150 kg Ätznatron, 9,420 kg Wasser und 2,445 kg einer
5 aus handelsüblichem Wasserglas und leicht alkalilöslicher Kieselsäure frisch hergestellten, 25,8%igen Lösung eines Natriumsilikats der Zusammensetzung $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2$;
Fällung: Suspension des amorphen Fällungsprodukts wurde
10 min. mit Intensivrührer (10 000 U/min.) gerührt;
10 Kristallisation: 6 Stunden bei 90 °C;
Trocknung: 24 Stunden bei 100 °C;
Zusammensetzung: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
(= 21,6 % H_2O);
Kristallisationsgrad: voll kristallin;
15 Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g AS;
Teilchengröße (durch Sedimentationsanalyse): 100 % kleiner als 40 μ ; 85 - 95 % kleiner als 10 μ ; Maximum der Teilchengrößenverteilung: 3 - 6 μ .

20 Alumosilikat R I

- Fällung: 7,63 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung: 13,2 % Na_2O , 8,0 % Al_2O_3 , 78,8 % H_2O ;
2,37 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung
8,0 % Na_2O , 26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O ;
25 Ansatzverhältnis in Mol: 3,24 Na_2O , 1,0 Al_2O_3 , 1,78 SiO_2 ,
70,3 H_2O ;
Kristallisation: 6 Stunden bei 90 °C;
Trocknung: 24 Stunden bei 100 °C;
Zusammensetzung des getrockneten Produkts: $0,99 \text{ Na}_2\text{O} \cdot$
30 $1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,83 \text{ SiO}_2 \cdot 4,0 \text{ H}_2\text{O}$ (= 20,9 % H_2O);
Kristallform: kubisch mit stark abgerundeten Ecken und Kanten;
mittlerer Teilchendurchmesser (für den Bereich 0 - 30 μ):
5,4 μ ; Maximum der Teilchengrößenverteilung: liegt unter-
35 halb von 3 μ ;
Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS.

Alumosilikat F I

Fällung: 7,31 kg Aluminat (14,8 % Na_2O , 9,2 % Al_2O_3 , 76,0 % H_2O); 2,69 kg Silikat (8,0 % Na_2O , 26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O);

5 Ansatzverhältnis in Mol: 3,17 Na_2O , 1,0 Al_2O_3 , 1,82 SiO_2 , 62,5 H_2O ;

Kristallisation: 6 Stunden bei 90 °C;

Zusammensetzung des getrockneten Produkts: 1,11 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 1,89 SiO_2 · 3,1 H_2O (= 16,4 % H_2O);

10 Kristallstruktur: Gemisch aus Zeolith NaA und Zeolith HS im Verhältnis von ca. 1 : 1;

Kristallform: abgerundete Kristallite;

mittlerer Partikeldurchmesser (für den Bereich 0 - 30 μ): 5,6 μ ; Maximum der Teilchengrößenverteilung: liegt unter-

15 halb von 3 μ ;

Calciumbindevermögen: 105 mg CaO/g AS bei 50 °C,
120 mg CaO/g AS bei 90 °C;

Magnesiumbindevermögen: 15 mg MgO/g AS bei 22 °C,
96 mg MgO/g AS bei 90 °C.

20

Es folgt nun die Beschreibung der erfindungsgemäßen Waschmittel. Die in den Beispielen genannten salzartigen Bestandteile der Waschmittel - salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze - liegen als

25 Natriumsalze vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird. Alle %-Angaben sind Gewichtsprocente.

In den Waschmittelbeispielen wird die dort angegebene Menge an Alumosilikat auf "Aktivsubstanz", d.h. auf das wasserfreie Produkt bezogen. Der Anteil des im Alumosili-

30 kat gebundenen Wassers wird zusammen mit dem übrigen Wassergehalt des Mittels aufgeführt. Die Bezeichnungen bzw. Abkürzungen in den Beispielen haben folgende Bedeutungen:

"Natriumsilikat A": leicht lösliches Wasserglas in Pulverform der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{SiO}_2$; Wassergehalt ca. 18 Gew.-%; Teilchengröße ca. 1,0 - 0,05 mm; hergestellt durch Sprühtrocknung (Portil A [®]).

5.

"Natriumsilikat AW": leicht lösliches Wasserglas in Pulverform der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{SiO}_2$; Wassergehalt ca. 20 Gew.-%; Teilchengröße ca. 1,0 - 0,05 mm; hergestellt durch Walzentrocknung (Portil AW [®]).

10

"ABS": das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10 - 15, im wesentlichen 11 - 13 Kohlenstoffatomen in der Alkyl-
15 kette;

"Alkansulfonat": ein über die Sulfoxidation von C_{12-18} -Paraffinen erhaltenes Sulfonat;

20 "Fs-estersulfonat": ein aus hydriertem Palmkernfettsäuremethylester über die Sulfonierung mit SO_3 erhaltenes Sulfonat;

"Olefinsulfonat": ein durch Sulfonieren von α -Olefinen mit
25 12 - 18 C-Atomen mit SO_3 und Hydrolysieren des Sulfonierungsprodukts mit Natronlauge erhaltenes Gemisch von Hydroxyalkan-, Alkan- und Disulfonaten;

"Cocosalkoholsulfat": ein durch Sulfatieren des $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -
30 Schnitts des Cocosalkohols erhaltenes Sulfat;

"Talgalkohol-3-EO-sulfat": ein durch Sulfatieren eines ethoxylierten Talgalkohols, mittlerer Ethoxylierungsgrad = 3, erhaltenes Sulfat;

"TA-x EO", "CA-x EO", "OCA-x EO", "OXO-x EO": die Anlage-
rungsprodukte von x Mol Ethylenoxid (EO) an jeweils ein
Mol technischen Talgalkohol (TA) bzw. Cocosalkohol (CA)
bzw. Oleyl-/Cetylalkohol (Jodzahl 50) (OCA) bzw. an einen
5 C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol mit ca. 20 % α -Methylverzweigung (OXO);

"Seife A": eine aus einem gehärteten Gemisch gleicher Ge-
wichtsteile von Talg- und Rübölfettsäure hergestellte
Seife (Jodzahl = 1);

10

"Seife B": eine aus hydrierter Talgfettsäure hergestellte
Seife (Jodzahl = 1);

15

"Schauminhibitor": Silikonöl "SAG 100" [®] der Firma Union
Carbide and Carbon;

20

"i-11-14-DAA-x EO": das Umsetzungsprodukt aus innenständi-
gem C₁₁-C₁₄-Epoxyalkan und Diethanolamin, gegebenenfalls
mit x Mol Ethylenoxid umgesetzt;

"i-11-14-MAA": das Umsetzungsprodukt aus innenständigem
C₁₁-C₁₄-Epoxyalkan und Monoethanolamin;

25

"HEDP": das Salz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure;^{x)}

"HBDP": das Salz der 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure;^{x)}

"ATMP": das Salz der Aminotrimethylentriphosphonsäure;^{x)}

30

^{x)} Die Phosphonate HEDP, HBDP und ATMP wurden jeweils als
Natrium- und als Calciumsalz eingesetzt.

"Perborat": ein technisches Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$;

"CMC": das Salz der Carboxymethylcellulose;

5

"Enzyme": ein proteolytisches Enzym in Prillform (Maxatase P[®]) der Firma Gist-Brocades N.V.;

10 "Aufheller": das Salz der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure.

/43

Tabelle I

| | Waschmittel- bestandteil | Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel | | | | |
|---|-----------------------------------|--|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 5 | ABS | 5,0 | 9,0 | 10,0 | | |
| | Alkansulfonat | | | | 8,5 | |
| | Fs-estersulfonat | | | | | |
| | Olefinsulfonat | | | | | |
| | Cocosalkoholsulfat | | | | | |
| 10 | Talgalkohol-3-EO-sulfat | | | | | |
| | TA + 14 EO | 3,0 | 2,0 | | | 3,5 |
| | OCA + 10 EO | | | | 3,0 | |
| | CA + 12 EO | | | | | |
| | OXO + 11 EO | | | | | |
| 15 | TA + 7 EO | | | | 4,0 | |
| | OXO + 7 EO | | | | | |
| | TA + 5 EO | 2,0 | 2,0 | 3,0 | | 3,5 |
| | CA + 3 EO | | | | | |
| | Seife A | 3,5 | 3,5 | 3,7 | 3,6 | 2,5 |
| 20 | Schauminhibitor | | | | | |
| | i-11-14-DAA | | | | | |
| | i-11-14-DAA-1 EO | | | | 1,5 | |
| | i-11-14-DAA-2 EO | | | | | |
| | i-11-14-MAA | | | | | |
| 25 | Cocofettsäuremono- ethanolamid | | 2,5 | 1,4 | | 2,0 |
| | Alumosilikat RI | 30,0 | 30,0 | 35,0 | 35,0 | 30,0 |
| | Natriumsilikat A | | 2,5 | | | |
| | Natriumsilikat AW | 2,5 | | 2,8 | 3,0 | 3,0 |
| | HEDP | 0,6 | 0,5 | | 0,75 | 0,25 |
| 30 | HBDP | | | | | |
| | ATMP | | | 0,7 | | |
| | Perborat | 25,0 | 25,0 | 20,0 | 23,0 | 25,0 |
| | CMC | | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 1,0 |
| | Aufheller | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,2 |
| 35 | Enzyme | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Rest: Farb- und Duftstoffe, Natriumsulfat und Wasser | | | | | | |

T a b e l l e I (Fortsetzung)

| | Waschmittel- bestandteil | Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach Beispiel | | | | | | |
|---|-----------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 5 | ABS | | 5,2 | 4,5 | 5,0 | 5,5 | 18,0 | |
| | Alkansulfonat | 5,0 | | | | | | 13,0 |
| | Fs-estersulfonat | 2,6 | | | | | | |
| | Olefinsulfonat | | | | | 2,5 | | 5,0 |
| | Cocosalkoholsulfat | | 2,0 | | | | | |
| 10 | Talgalkohol-3-EO-sulfat | | | 2,0 | | | | |
| | TA + 14 EO | | | 4,0 | 3,0 | | | |
| | OCA + 10 EO | | | | | | | 2,0 |
| | CA + 12 EO | | | | | 2,0 | | |
| | OXO + 11 EO | 2,0 | | | | | | |
| 15 | TA + 7 EO | 2,0 | | | | | | |
| | OXO + 7 EO | | | 2,0 | 2,0 | | 3,0 | 1,0 |
| | TA + 5 EO | | 3,0 | | | | | |
| | CA + 3 EO | | | | | 4,0 | | |
| | Seife B | 1,5 | 1,8 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 2,0 | 2,0 |
| 20 | Schauminhibitor | 0,2 | 0,15 | 0,18 | 0,16 | 0,17 | | |
| | i-11-14-DAA | | | | | 2,0 | | |
| | i-11-14-DAA-1 EO | | | | | | | 2,5 |
| | i-11-14-DAA-2 EO | 2,5 | 2,0 | | | | | |
| | i-11-14-MAA | | 2,0 | | 1,0 | | | |
| 25 | Cocofettsäuremono- ethanolamid | | | 1,5 | | | 3,0 | |
| | Alumosilikat R I | 36,0 | 34,0 | 32,0 | 34,0 | 31,0 | 25,0 | 25,0 |
| | Natriumsilikat A | | | | | 3,0 | | 4,5 |
| | Natriumsilikat AW | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,2 | | 5,0 | |
| | HEDP | | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,7 | 0,5 | |
| 30 | HBDP | 0,6 | | | | | | |
| | ATMP | | | | | | | 0,5 |
| | Perborat | 21,0 | 22,0 | 26,0 | 24,0 | 24,0 | | |
| | CMC | 1,1 | 0,9 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1,0 | 1,0 |
| | Aufheller | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| 35 | Enzyme | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,7 |
| | Na ₂ CO ₃ | | | | | | 5,0 | 4,5 |
| Rest: Farb- und Duftstoffe, Natriumsulfat und Wasser | | | | | | | | |

Tabelle II

| Waschmittelbestandteile | Beispiel 13 | Beispiel 14 | Beispiel 15 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| 5 Seife A | 3,4 | 3,9 | 3,7 |
| Dodecylbenzolsulfonat- Na-Salz | 9,0 | - | 8,6 |
| Alkansulfonat | - | 8,3 | - |
| Talgfettalkohol + 5 EO | 2,0 | 2,4 | 2,6 |
| Talgfettalkohol + 14 EO | 2,0 | 1,2 | - |
| 10 C _{14/15} -Oxoalkohol + 11 EO | - | - | 1,3 |
| Cocofettsäuremono- ethanolamid. | 2,5 | 2,0 | 2,0 |
| Natriumsilikat AW | 2,5 ²⁾ | 2,3 ²⁾ | 2,7 ²⁾ |
| 15 Magnesiumsilikat | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Alumosilikat RI (Zeolith A) | 35,0 | 38,0 | 34,0 |
| Ethylendiamintetra- acetat-Na-Salz | 0,2 | 0,18 | 0,2 |
| 20 Hydroxyethan-1,1-di- phosphonat-Na-Salz ¹⁾ | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Perborat | 20,0 ³⁾ | 20,0 ³⁾ | 22,0 ³⁾ |
| optischer Aufheller ⁴⁾ | 0,25 | 0,23 | 0,21 |
| Enzym (Maxatase P) | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| 25 Natriumsulfat, Wasser, Duftstoff | Rest | Rest | Rest |

1) Die Verbindung Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wurde als
das 3,3-Natriumsalz (3,3 von insgesamt 4 Säuregruppen in
Salzform) eingesetzt. Die Menge von 1 Gew.-% 3,3-Natrium-
30 salz entspricht einer Menge von 0,74 Gew.-% der freien
Säure.

2) Separat zugemischt (Pulverkomponente B).

3) Separat zugemischt (Pulverkomponente C).

4) Das Na-Salz der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-
35 triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure. /46

Die Waschmittel der Tabelle I wurden im allgemeinen so hergestellt, daß man aus Tensidkomponente, Alumosilikat, CMC, Aufheller und Natriumsulfat über einen Slurryansatz eine sprühgetrocknete Pulverkomponente A herstellte und diese
5 mit der aus dem Natriumsilikat und dem Phosphonatsalz bestehenden Pulverkomponente B und der aus dem Perborat bestehenden Pulverkomponente C vermischte. Bei der Herstellung der Waschmittel der Tabelle II wurde ein Gemisch aus dem Alumosilikat, den Tensiden, den Bestandteilen der
10 Stabilisatorkombination sowie CMC, Aufheller und Natriumsulfat als Slurry-Ansatz sprühgetrocknet und dieses Turmpulver mit dem Natriumsilikat und dem Perborat vermischt. Enzyme und Duftstoffe wurden diesen Gemischen in üblicher Weise zugesetzt. Zur Vermeidung von Verlusten durch die
15 Wasserdampflichkeit der niedrig ethoxylierten Fettalkohole wurden diese auch ganz oder teilweise aus dem Sprühtrocknungsansatz weggelassen und durch Aufsprühen auf die Pulverkomponenten B oder C in das Waschmittel eingebracht. Vergleichende Waschversuche mit einem handelsüblichen phosphathaltigen Kochwaschmittel ergaben hinsichtlich Primär- und Sekundärwaschvermögen, Perboratstabilität und Gewebeschonung eine Überlegenheit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in der Summe ihrer Eigenschaften. Überraschenderweise wurde bei einer vergleichenden Prüfung
25 unter dem Gesichtspunkt der Rückstandsbildung ebenfalls festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel im Vergleich mit dem ausschließlich aus wasserlöslichen Verbindungen zusammengesetzten Handelsprodukt auf Phosphatbasis unter den gewählten extremen Testbedingungen überlegene Eigenschaften besitzen. Beispielsweise wurde durch
30 Auflösen der Waschmittel in Wasser nach einer bestimmten Lösezeit der unlösliche Rückstand auf einem Sieb bestimmt, bzw. es wurde nach einer Feinwäsche von Hand der sichtbare Rückstand auf schwarzem Wollstoff beurteilt. Ver-

gleichbar gute Wasch- und Testergebnisse wurden auch erhalten, wenn man in den Waschmittelrezepturen der Tabellen I und II das dort eingesetzte Alumosilikat durch die anderen genannten Alumosilikat-Typen, bzw. durch gleichartig zusammengesetzte, jedoch auf andere Weise hergestellte Alumosilikat-Typen ersetzte.

"Phosphatfreies Waschmittel und Verfahren zu dessen
Herstellung"

P a t e n t a n s p r ü c h e

5 1. Phosphatfreies, wasserunlösliches Alumosilikat-
Kationenaustauscher, Tenside, wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen, geringe Mengen eines Alkalisilikats und gegebenenfalls eine Peroxybleichkomponente enthaltendes Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Bestandteile enthält:

15 (i) 20 - 65 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinverteilten, synthetisch hergestellten, kristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden Alkalialumosilikats der Formel

20 0,7 - 1,5 $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4,0 \text{SiO}_2$,
bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, das ein nach der in der Beschreibung angegebenen Bestimmungsmethode bei 22 °C ermitteltes Calciumbindevermögen von 50 - 200, vorzugsweise 100 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz besitzt, und wobei in der Formel Me Natrium oder Kalium bedeutet;

25 (ii) 5 - 30 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend aus wenigstens einem synthetischen anionischen, nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tensid, und gegebenenfalls schaum-inhibierenden Zusätzen;

30 und
(iii) 1 - 7, vorzugsweise 2 - 5 und insbesondere 2 - 3 Gew.-% eines festen, pulverförmigen Natriumsilikats der molaren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{SiO}_2$, das einen Wassergehalt von 15 - 23, vorzugsweise 18 - 21 Gew.-%

5 aufweist, und dessen Löslichkeit in Wasser beim Zubereiten einer 5%igen wäßrigen Lösung - indem man zu 95 g vorgelegtem Wasser von 20 °C unter gleichförmigem Rühren bei etwa 180 - 200 Upm 5 g des Natriumsilikats auf einmal hinzugibt - nach 1 Minute mindestens 75 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, nach 3 Minuten mindestens 95 Gew.-%, und nach spätestens 25 Minuten 100 Gew.-% beträgt;

10 wobei das Waschmittel ein Gemisch aus wenigstens 2 Pulverbestandteilen A) und B) darstellt, von denen

15 A) ein durch Heißtrocknung einer wäßrigen Aufschlammung der Bestandteile hergestellter Pulverbestandteil ist, der das wasserunlösliche Alkalialumosilikat gemäß (i), die Tensidkomponente gemäß (ii), gegebenenfalls ohne die oder einen Teil der nichtionischen Tenside, sowie gegebenenfalls wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen, enthält;

20

und worin

25 B) ein Pulverbestandteil ist, der das Natriumsilikatpulver gemäß (iii), gegebenenfalls zusammen mit organischen komplexbildenden Gerüstsubstanzen und gegebenenfalls zusammen mit heißtrocknungsempfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen Waschmittelzusätzen, enthält.

30 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsilikat gemäß (iii) ein Schüttgewicht von 350 bis 800 g/l, vorzugsweise 350 - 450 g/l und insbesondere von etwa 400 g/l aufweist und seine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 1 mm bis 0,05 mm liegt, wobei mindestens
35 80 % der Teilchen kleiner als 0,5 mm sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsilikat der Komponente (iii) gemäß Anspruch 1 durch Sprühtrocknung oder Walzentrocknung einer wäßrigen 35- bis 50%igen Lösung bei einer Temperatur von 5 100 bis 120 °C bei der Sprühtrocknung und 100 bis 140 °C bei der Walzentrocknung hergestellt worden ist.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsilikat der Komponente (iii) gemäß An- 10 spruch 1 durch Trocknen einer 40- bis 50%igen wäßrigen Lösung auf einer beheizten Walze bei 100 bis 140 °C bis auf einen Restwassergehalt von 15 bis 23, insbesondere 18 bis 21 Gew.-% hergestellt worden ist, ein Schüttgewicht 15 und nach dem in Anspruch 1 angegebenen Test nach 3 Minuten zu mindestens 99 % gelöst ist.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Gerüstsubstanz 0,05 bis 0,75, vor- 20 zugsweise 0,2 bis 0,6 Gew.-% eines Komplexbildners aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und -triphosphonsäuren in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, 25 daß es aus den Pulverbestandteilen A und B gemäß Anspruch 1 bis 6 und zusätzlich aus einem die Peroxybleichkomponente, bestehend insbesondere aus Natriumperborat, enthaltenden weiteren Pulverbestandteil C besteht.

7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, enthaltend

- 5 a) 20 - 40 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinver-
teilten, synthetisch hergestellten,
kristallinen, gebundenes Wasser enthalten-
den Alkalialumosilikats der Formel
 $0,7 - 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 4,0 \text{ SiO}_2$,
bezogen auf die wasserfreie Aktivsub-
stanz = AS, das ein Calciumbindevermögen
10 von 50 bis 200, vorzugsweise 100 bis 200
mg CaO/g AS besitzt, und wobei Me Natrium
oder Kalium bedeutet;
- 15 b) 5 - 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend
aus wenigstens einem anionischen, nicht-
ionischen, amphoteren oder zwitterioni-
schen Tensid, und gegebenenfalls schaum-
inhibierenden Zusätzen;
- 20 c) 0,05 - 0,75, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 Gew.-% eines
organischen Komplexbildners aus der
Gruppe der substituierten Alkandi- und
-triphosphonsäuren und deren Alkalisalze;
- d) 10 - 35 Gew.-% einer anorganischen Perverbindung;
und
- 25 e) bis zu 7 Gew.-% eines wasserlöslichen Natriumsili-
kats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 - 3,5$
 SiO_2 ,

dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente e)
2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 Gew.-% eines festen, pulver-
förmigen Natriumsilikats der molaren Zusammensetzung
30 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{ SiO}_2$, das einen Wassergehalt von 15 bis
23, vorzugsweise 18 bis 21 Gew.-% aufweist, und dessen
Löslichkeit in Wasser beim Zubereiten einer 5%igen wäßrigen
Lösung, indem man zu 95 g vorgelegtem Wasser von 20 °C
unter gleichförmigem Rühren bei etwa 180 bis 200 Upm 5 g
35 des Natriumsilikats auf einmal hinzugibt, nach 3 Minuten

mindestens 99 Gew.-% beträgt, gemäß Komponente (iii) des Anspruchs 1 enthält,

5 wobei das Waschmittel als Gemisch aus den drei Pulverbestandteilen A, B und C gemäß Anspruch 1 und 6 vorliegt, und wobei die Komponente (c) als Alkali- oder Erdalkalisalz vorhanden ist.

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, 10 daß es das in Anspruch 5 definierte Phosphonat zusammen mit dem Natriumsilikat (iii) bzw. e) als Teil des Pulverbestandteils B) gemäß Anspruch 1 enthält.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, 15 daß es die folgende Zusammensetzung aufweist:

- a) 30 - 40 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinverteilten, synthetisch hergestellten, kristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikats vom Typ des Zeoliths NaA mit einem Calciumbindevermögen von 100 - 200 mg CaO/g bezogen auf die wasserfreie Substanz, und einer Teilchengröße von $< 30 \mu$ und zu wenigstens 80 % von 8 - 0,01 μ ;
- 20
- b) 10 - 20 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend aus wenigstens einem anionischen und/oder nicht-ionischen Tensid, und gegebenenfalls schaum-inhibierenden Zusätzen;
- 25
- 30 c) 1 - 2,55 Gew.-% einer Stabilisatorkombination, bestehend aus:

5 c 1) 0,05 - 0,75 Gew.-% eines organischen
Komplexbildners aus der Gruppe der
substituierten Alkandi- und -triphos-
phonsäuren, die in Form ihrer Alkali-
und/oder Erdalkalisalze vorliegen,

c 2) 0,8 - 1,5 Gew.-% Magnesiumsilikat, und

c 3) 0,15 - 0,3 Gew.-% Ethylendiamintetra-
essigsäure-Natriumsalz,

10 jeweils bezogen auf das gesamte Wasch-
mittel,

d) 18 - 22 Gew.-% Natriumperborat-Tetrahydrat, und

e) 2 - 3 Gew.-% eines festen, pulverförmigen

15 Natriumsilikats der molaren Zusammenset-
zung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 - 2,2 \text{SiO}_2$, das einen
Wassergehalt von 15 - 23, vorzugsweise
18 - 21 Gew.-% aufweist, und dessen Lös-

20 lichkeit in Wasser beim Zubereiten einer
5%igen wäßrigen Lösung, indem man zu 95 g
vorgelegtem Wasser von 20 °C unter gleich-
förmigem Rühren bei etwa 180 - 200 Upm
5 g des Natriumsilikats auf einmal hinzu-
gibt, nach 3 Minuten mindestens 99 Gew.-%
beträgt,

25 wobei das Waschmittel als Gemisch aus den drei Pulverbe-
standteilen A), B) und C) vorliegt, von denen

30 A) ein durch Heißzerstäubungstrocknen einer wäßrigen Auf-
schlammung der Bestandteile hergestellter Pulverbestand-
teil ist, der das wasserunlösliche Natriumalumosilikat
a), die Tensidkomponente gemäß b), gegebenenfalls ohne
einen Teil der nichtionischen Tenside, sowie die Stabi-
lisatorkombination gemäß c) enthält;

- B) ein Pulverbestandteil ist, der das Natriumsilikatpulver gemäß e), gegebenenfalls zusammen mit heißrocknungs-empfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen Waschmittelzusätzen, enthält; und worin
- 5 C) der aus der Peroxybleichkomponente Natriumperborat bestehende dritte weitere Pulverbestandteil ist.

10 10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es im Pulverbestandteil A) optische Aufheller enthält.

11. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach Anspruch 1 bis 8, umfassend das Herstellen einer Pulverkomponente durch Heißrocknen einer wäßrigen Suspension, das Her-
15 stellen einer weiteren Pulverkomponente durch eine von der Heißrocknungsmethode verschiedene Methode, und Vermischen der beiden Pulverkomponenten, gegebenenfalls unter Hinzufügen einer Peroxybleichkomponente als weitere Pulver-
20 komponente, dadurch gekennzeichnet, daß man die wasserunlöslichen Alkalialumosilikate (i) gemäß Anspruch 1, die Tensidkomponente(ii) gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls ohne die oder einen Teil der nichtionischen Tenside, sowie gegebenenfalls wasserlösliche komplexbildende Gerüstsubstanzen mit Wasser aufschlämmt und durch Heißzerstäubung
25 in die Pulverkomponente A überführt, daß man weiter das Natriumsilikatpulver (iii) gemäß Anspruch 1 gegebenenfalls mit pulverförmigen wasserlöslichen, komplexbildenden Gerüstsubstanzen vermischt und zu diesem Pulver gegebenenfalls heißrocknungsempfindliche nichtionische Tenside so-
30 wie gegebenenfalls weitere hydrolyse- und temperaturempfindliche Waschmittelbestandteile hinzufügt, und die so resultierende Pulverkomponente B mit der Pulverkomponente A auf übliche Weise vermischt, wobei man die Mengenanteile von A und B so wählt, daß in dem resultierenden Gemisch
35 die Bestandteile (i), (ii) und (iii) in im Anspruch 1 angegebenen Mengenbereichen vorliegen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Pulverkomponente B herstellt, indem man 20
bis 50 Gewichtsteile des Natriumsilikatpulvers (iii) mit
2 bis 6 Gewichtsteilen eines pulverförmigen Alkali- oder
5 Erdalkalisalzes des organischen Komplexbildners aus der
Gruppe der substituierten Alkandi- und -triphosphonsäuren
vermischt, gegebenenfalls nichtionische Tenside hinzufügt,
und das resultierende Pulver mit der Pulverkomponente A
und gegebenenfalls der weiteren Pulverkomponente C ver-
10 mischt, wobei man die Mengenanteile entsprechend den
Mitteln nach Anspruch 1 bis 7 einstellt.

13. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach Anspruch 9
und 10, umfassend das Herstellen einer Pulverkomponente
15 durch Heißzerstäubungstrocknung einer wäßrigen Suspension,
das Herstellen einer weiteren Pulverkomponente durch eine
von dieser Trocknungsmethode verschiedene Methode, und
Vermischen der Pulverkomponenten unter Hinzufügen des
Natriumperborats als weitere Pulverkomponente, dadurch
20 gekennzeichnet, daß man die Bestandteile a), b) und c),
gegebenenfalls ohne einen Teil der nichtionischen Tenside,
und vorzugsweise optische Aufheller und weitere Zusätze
wie Vergrauungsinhibitoren und Natriumsulfat mit Wasser
aufschlämmt und durch Heißzerstäubungstrocknung in die
25 Pulverkomponente A) überführt, daß man weiter das Na-
triumsilikatpulver gemäß e) gegebenenfalls mit heißrock-
nungsempfindlichen nichtionischen Tensiden sowie gege-
benenfalls weiteren hydrolyse- und temperaturempfindlichen
Waschmittelbestandteilen vermischt, und die so resultieren-
30 de Pulverkomponente B) sowie das Natriumperborat als
Komponente C) mit der Pulverkomponente A) vermischt, wobei
man die Mengenanteile von A), B) und C) so wählt, daß in
dem resultierenden Gemisch die Bestandteile a) bis e) in
den in Anspruch 9 für das Waschmittel angegebenen Mengen-
35 bereichen vorliegen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

0010247

EP 79 103 848.2

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|------------------------|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| D,P,X | <u>DE - A1 - 2 814 083 (HENKEL)</u> * Ansprüche 1, 15 bis 19 und 21; Seite 9, Absatz 1, Seite 21, Absatz 2 * -- | 1,5, 6-10 | C 11 D 3/12 C 11 D 3/08 |
| P | <u>DE - A1 - 2 843 709 (PQ-CORP.)</u> * Ansprüche 1, 3 und 6 * -- | 1 | |
| D | <u>DE - A1 - 2 711 375 (PROCTER & GAMBLE)</u> * ganzes Dokument * & <u>FR - A1 - 2 345 511</u> -- | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| A | <u>GB - A - 1 474 856 (SIFRANCE)</u> * ganzes Dokument * ---- | | C 11 D 3/00 C 11 D 17/00 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Berlin | 18-12-1979 | SCHULTZE | |