

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80104033.8

51 Int. Cl.³: C 11 D 1/82
C 11 D 11/02

22 Anmeldetag: 12.07.80

30 Priorität: 20.07.79 DE 2929359

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.81 Patentblatt 814

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

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Smolka, Heinz-Gerd, Dr.
Senliser Strasse 32
D-4018 Langenfeld(DE)

72 Erfinder: Reuter, Herbert, Dr.
Am Jägersteig 6
D-4010 Hilden(DE)

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

72 Erfinder: Vogt, Günther, Dr.
Kokenstrasse 20
D-4154 Tönisvorst 2(DE)

54 Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften Waschmittels.

7 Eine wäßrige Aufschlammung, die 40 bis 75 Gewichtsprozent mindestens eines der Salze Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Natriumsulfat enthält, frei von Tensiden ist und nicht mehr als 0,3 Gewichtsprozent eines Polysiloxanentschaumers aufweist, wird unter Anwendung von 120 bis 300 °C heißer Gase spruhgetrocknet. Die erhaltenen, 80 bis 95 Gewichtsprozent an wasserfreien Salzen enthaltenden Granalien werden mit 3 bis 10 Gewichtsprozent eines flüssigen Polysilanentschaumers behandelt, der aus einem Gemisch von Polysiloxanen mit feinteiliger Kieselsäure im Gewichtsverhältnis 50 : 1 bis 5 : 1 besteht. Das entstehende Adsorbat wird üblichen körnigen Waschmitteln in einer solchen Menge zugesetzt, daß deren Gehalt an Polysiloxanentschaumer 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent beträgt. Die schaumhemmende Wirkung der Polysiloxane bleibt während der Herstellung und Lagerung der Mittel voll erhalten.

EP 0 022 998 A1

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

D 5906 EP

"Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften Waschmittels"

Bekanntlich kann das unerwünschte starke Schäumen von
5 Waschmitteln durch einen Zusatz von schaumdämpfend wirkenden Gemischen aus Polydimethylsiloxan und feinteiliger Kieselsäure unterdrückt werden. Bekannt ist ferner, daß der Verteilungszustand der Siloxane im Waschmittel für die Wirksamkeit eine wesentliche Rolle spielt. Werden die
10 Siloxane vor der Zerstäubungstrocknung dem Slurry zugesetzt, so resultiert zwar ein homogener Verteilungszustand, bei dem auch keine Beeinträchtigung des Waschvermögens auftritt, gleichzeitig geht aber die schaumdämpfende Wirkung teilweise zurück.

15 In der DE-AS 23 38 468 wird ein Waschmittel beschrieben, in dem das Polysiloxan-Kieselsäure-Gemisch in eine Träger-substanz einverleibt ist, die für Detergentien undurchdringbar ist. Zweck dieser Maßnahme ist es, eine Wechsel-
20 wirkung zwischen den im Waschmittel enthaltenen Detergentien und dem Polysiloxan und damit einen Wirkungsabfall während des Mischens und Lagerens zu verhindern. Hierzu wird das Polysiloxan-Kieselsäure-Gemisch an einem festen Träger adsorbiert, der aus Natriumcarbonat, -silikat,
25 -tripolyphosphat, Ton, Kieselgur oder Fullererde beziehungsweise aus Stärke, Polyglykolen, hoch ethoxylierten Fettalkoholen, Gelatine oder andere gelbildende Materialien besteht. Die Herstellung der körnigen Adsorbate erfolgt durch Sprühtrocknen, Sprühkühlen oder Fluidisieren von
30 flüssigen beziehungsweise geschmolzenen Gemischen aus Polysiloxan-Schaumdämpfer und Trägermaterial. Die vorgefertigten Körner beziehungsweise Prills werden anschließend mit einem Überzugsmaterial beschichtet, das aus den

als Trägermaterial verwendeten Verbindungen bestehen kann. Der Überzug soll dem Kleben der Körner entgegenwirken und Wechselwirkungen mit anderen Waschmittelbestandteilen, insbesondere Tensiden, verhindern. Von einer Herstellungs-
5 weise, bei der die Polysiloxan-Komponente auf einen körnigen Träger, zum Beispiel Natriumtripolyphosphat, aufgesprüht und in dieser Form dem Waschmittel einverleibt wird, rät die Patentanmeldung ab, da sich ein ungünstiges Schaumprofil ergibt.

10

Es hat sich nun gezeigt, daß die beschriebene Herstellungsweise nicht zu optimalen Ergebnissen führt. Bei der Versprühung beziehungsweise Sprühkühlung der Schmelzen beziehungsweise flüssigen Gemische geht ein Teil der Inhibi-
15 torwirkung verloren. Die Körner zeigen vielfach ein mangelhaftes Benetzungs- und Lösungsvermögen, so daß es zur Rückstandsbildung durch ungelöste Bestandteile kommen kann. Außerdem bildet sich ein Verteilungszustand des Polysiloxans aus, der bei der Anwendung der Waschmittel zu
20 mangelhaften Waschergebnissen führt. Dies äußert sich insbesondere in einer starken Vergrauung insbesondere von Wäschestücken aus polyesterhaltigen Fasern.

Die vorliegende Erfindung ist geeignet, die geschilderten
25 Nachteile zu beseitigen. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften Waschmittels, bestehend aus mehreren pulverförmigen bis körnigen Komponenten, wobei eine der Pulverkomponenten aus einem an einer Trägersubstanz adsorbierten Polysiloxan-
30 Entschäumer besteht und wobei die übrigen Pulverkomponenten aus sprühgetrockneten beziehungsweise granulierten Waschmitteln üblicher Zusammensetzung und gegebenenfalls Bleichmitteln besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der den Polysiloxan-Entschäumer enthaltenden
35 Pulverkomponente eine 40 bis 75 Gewichtsprozent (als wasserfreie Verbindung gerechnet) mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Polymerphosphate, Silikate, Car-

bonate und Sulfate des Natriums enthaltenden wäßrigen Aufschlammung, die frei von Tensiden ist und nicht mehr als 0,3 Prozent, bezogen auf wasserfreies Salz, an Polysiloxan-Entschäumer enthält, unter Anwendung von 120° bis 300 °C

5 heißer Gase in an sich bekannter Weise sprühtrocknet und das so erhaltene körnige 80 bis 95 Gewichtsprozent an wasserfreien Salzen enthaltende Sprühprodukt mit 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf wasserfreies Salz, an Polysiloxan-Entschäumer behandelt, das aus einem flüssigen

10 Gemisch aus Polysiloxan und feinteiliger Kieselsäure im Gewichtsverhältnis 50 : 1 bis 6 : 1 besteht, worauf man das so erhaltene körnige Adsorbat in an sich bekannter Weise mit den weiteren Pulverkomponenten in solchen Gewichtsverhältnissen vermischt, daß der Gehalt des Wasch-

15 mittels an kieselensäurehaltigem Polysiloxan-Entschäumer 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

Die zur Herstellung der Trägersubstanz verwendbaren Verbindungen sind Pentanatriumtripolyphosphat, Natriumsilikate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$ bis $1 : 3$, Natriumcarbonat und Natriumsulfat. Vorzugsweise werden Salzgemische, die mindestens zwei der vorgenannten Salze enthalten, eingesetzt. Derartige Salzgemische werden aus einer wäßrigen Aufschlammung versprüht, die 50 bis 70

25 Gewichtsprozent an wasserfreiem Salz enthält. Das Versprühen kann in üblichen Sprühtrocknungsanlagen erfolgen, beispielsweise in sogenannten Sprühtürmen, in denen die Aufschlammung mittels Düsen versprüht und mit Hilfe von im Gleichstrom oder vorzugsweise Gegenstrom erhitzten Gase,

30 insbesondere Luft oder mit Luft vermischte Verbrennungsgasen, getrocknet werden. Die Eintrittstemperatur der Trockenluft beträgt 120° bis 300 °C, vorzugsweise 150° bis 250 °C, die Austrittstemperatur im allgemeinen bei 75° bis 95 °C.

Als besonders geeignet haben sich Salzgemische erwiesen, deren Anteil an Natriumsilikat 3 bis 75 Gewichtsprozent, insbesondere 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf wasserfreies Salz beträgt. Derartige Salzgemische ergeben eine besonders abriebfeste und gleichzeitig gut lösliche körnige Trägersubstanz. Vorzugsweise weist das in den vorgenannten Gewichtsverhältnissen eingesetzte Natriumsilikat ein Verhältnis von 1 : 1 auf.

- 10 Eine weitere Verbesserung der Kornstruktur wird erzielt, wenn ein Salzgemisch eingesetzt wird, das neben dem vorerwähnten Natriumsilikat noch Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5 bezogen auf wasserfreies
- 15 Natriumtripolyphosphat und wasserfreies Natriumsulfat enthält. Das Natriumtripolyphosphat kommt dabei - ungeachtet der angegebenen rechnerischen Beziehung - bevorzugt als Hexahydrat zum Einsatz.
- 20 Die Trägersubstanz weist demnach vorzugsweise die folgende Zusammensetzung auf (als wasserfreies Salz gerechnet)

	5 - 15 Gewichtsprozent	$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$
	15 - 65	" $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
25	65 - 15	" Na_2SO_4
	5 - 20	" Wasser

- Trägersubstanzen mit hohem Tripolyphosphatgehalt weisen einen höheren Wassergehalt (10 - 20 %), solche mit hohem
- 30 Natriumsulfat einen niedrigeren Wassergehalt (5 - 8 %) auf. Bei Mischungsverhältnissen von Polyphosphat : Sulfat im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt der Wassergehalt etwa 8 - 12 Prozent.

In einer besonders bevorzugten Arbeitsweise können der wäßrigen Aufschlammung, auf wasserfreie Salze bezogen, noch bis zu 0,3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent der Mischung aus Polysiloxan und Kieselsäure zugemischt werden. Dieser vor dem Versprühen zuge-
 5 setzte Anteil verliert zwar, wie eingangs ausgeführt, einen gewissen Teil seiner schaumdämpfenden Wirkung, jedoch kann dieser Verlust, da er nur einen kleinen Prozentsatz des gesamten einzusetzenden Polysiloxan-Ent-
 10 schäumers betrifft, in Kauf genommen werden. Dieser Zusatz verbessert andererseits im erheblichen Maße die Versprühbarkeit der Konzentrate, die Kornstruktur der Trägerkörner im Sinne einer verbesserten Aufsaugfähigkeit für Polysiloxane, und insbesondere die Benetzbarkeit der mit
 15 weiterem Polysiloxan-Entschäumer beladenen Pulverkomponente bei der späteren Anwendung im Waschbad. Wird stattdessen, wie in der Vorliteratur vorgeschlagen, die gesamte Menge des Polysiloxan-Kieselsäuregemisches in das Konzentrat eingearbeitet und mitversprüht, so verschlechtert sich
 20 die Benetzbarkeit im Waschbad und es kann zur Rückstandsbildung durch ungelöste Partikel kommen. Außerdem vermindert sich insgesamt die schaumdämpfende Wirkung.

Die Trägersubstanz soll tensidfrei sein, da Tenside ebenfalls die schaumdämpfende Wirkung abschwächen. Außerdem soll sie frei sein von in Wasser unlöslichen, beziehungsweise schwerlöslichen Verbindungen, wie die in der Vorliteratur empfohlenen Tone, Kieselgur, Fullererde und Cellulose, da diese Stoffe ebenfalls zu einem Wirkungsver-
 25 lust führen, was möglicherweise auf einer teilweisen Abtrennung des Polysiloxans von der Kieselsäure beruht.
 30

Die in der angegebenen Weise hergestellte Trägersubstanz ist von körniger Beschaffenheit und weist ein Kornspektrum von 0,05 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 1,6 mm bei einer mittleren Korngröße von 0,2 bis 0,8 mm auf. Sie 5 zeichnet sich durch eine gute Aufnahmefähigkeit für die Polysiloxan-Kieselsäurekomponente einerseits und für eine schnelle und vollständige Auflösung im Waschbad auch bei niedrigen Waschbadtemperaturen aus.

- 10 Zwecks Herstellung der schaumdämpfenden Pulverkomponente wird die körnige Trägersubstanz mit üblichen Polysiloxan-Kieselsäure-Gemischen vermischt, wobei das Gewichtsverhältnis von Trägersubstanz (berechnet als wasserfreies Salz) zu Polysiloxan-Kieselsäure-Gemisch 50 : 1 bis 6 : 1, 15 vorzugsweise 25 : 1 bis 8 : 1 beträgt. Als Polysiloxane eignen sich übliche Verbindungen wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Methylethyl-, Methylphenyl-, Methylcyclohexyl- und Hydroxyalkylpolysiloxane. Weiterhin sind vernetzte Polysiloxane (sogenannte Silikonharze) geeignet.
- 20 Die Polysiloxane werden im Gemisch mit feinteiliger Kieselsäure, zum Beispiel Aerosil, eingesetzt, wobei auch silanierte Kieselsäure verwendet werden kann, die durch Umsetzung hydroxylgruppenhaltiger Kieselsäure mit Chlorsilanen erhältlich ist. Das Gewichtsverhältnis von Polysiloxan zu Kieselsäure beträgt 50 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 25 : 1 bis 7 : 1. 25

Das Vermischen der körnigen Trägersubstanz mit dem Polysiloxan-Kieselsäuregemisch kann in üblichen Mischvorrichtungen 30 erfolgen, wobei sowohl eine diskontinuierliche als auch kontinuierliche Arbeitsweise möglich ist. Geeignet sind zum Beispiel Trommelmischer, Sprühmischer, Kaskadenmischer oder Mischvorrichtungen, die aus einem senkrechten Fallrohr mit einer darin axial angeordneten 35 rotierenden, mit Mischwerkzeugen ausgestatteten Welle bestehen (sogenannte Schugli-Mischer).

Das sprühgetrocknete Trägermaterial ist so beschaffen, daß das Polysiloxan-Kieselsäuregemisch schnell und vollständig aufgenommen wird. Die Porenstruktur des Trägerkorns führt zu einem optimalen Verteilungszustand des Schaumdämpfers.

5 Dieses Optimum äußert sich durch folgende Eigenschaften.

1. Die Porenstruktur ist so beschaffen, daß beim Adsorptionsvorgang keine Abtrennung des Polysiloxans von der Kieselsäure erfolgt. Eine solche Auftrennung, die zum
10 Beispiel bei der Verwendung anderer Trägersubstanzen (zum Beispiel Tone, Kieselgur) zu beobachten ist, führt zu einem weitgehenden Wirkungsverlust.

2. Das Korn ist freifließend und fettet nicht, das heißt,
15 das Polysiloxan kriecht nicht auf andere Pulverbestandteile über und schlägt nicht durch die Kartonverpackungen.

3. Das vom Trägerkorn adsorbierte Polysiloxan ist gegen Wechselwirkungen mit anderen Waschmittelbestandteilen,
20 insbesondere Alkalien und Tensiden, weitgehend geschützt. Auch ohne zusätzliche und mit entsprechendem Aufwand aufzubringende Hüllschicht tritt kein Wirkungsverlust bei der Lagerung ein.

25 4. Das mit Polysiloxan-Kieselsäure behandelte Korn ist gut benetzbar und leicht löslich. Es treten daher keine Probleme beim Einspülen des Pulvers in Waschautomaten auf. Eine Rückstandsbildung auf dem Waschgut durch ungelöste Partikel wird vermieden.

30

5. Beim Auflösen in der Waschlauge bildet sich ein günstiger Verteilungszustand des Polysiloxan-Schaumdämpfers aus, der so beschaffen ist, daß einerseits bereits mit geringen Mengen eine wirksame Schaumdämpfung erzielt wird, anderer-
35 seits sich keine die Vergrauung der Wäsche fördernde und die Gummibauteile von Waschmaschinen anfettende Beläge ausbilden können.

Die mit dem Polysiloxan-Kieselsäuregemisch beladene Trägersubstanz (im folgenden Pulverkomponente A genannt) weist ein Schüttgewicht von 450 bis 700, vorzugsweise von 500 bis 650 g/l auf. Es liegt damit in der gleichen Größen-
5 ordnung wie das Schüttgewicht sprühgetrockneter Waschmittelpulver, weshalb die Pulvergemische beim Transport und der Lagerung sich nicht entmischen können.

Die Pulverkomponente A wird mit weiteren pulverförmigen
10 bis körnigen Waschmittelbestandteilen in an sich bekannter Weise vermischt, wobei die Mengenverhältnisse so bemessen werden, daß - je nach Stärke des gewünschten Effektes - 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent Polysiloxan-Kieselsäuregemisch im Waschmittel enthalten
15 sind.

Die Tenside und Gerüstsalze enthaltende Waschmittelkomponente (im folgenden Pulverkomponente B genannt) soll eine Korngröße von 0,05 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis
20 1,6 mm aufweisen. Sie enthält mindestens ein anionisches, nichtionisches oder zwitterionisches Tensid, Gerüstsalze sowie sonstige, nichtbleichende Waschmittelbestandteile, wozu Waschalkalien, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Stabilisatoren, Neutralsalze und Farbstoffe
25 zählen, nicht jedoch Perverbindungen beziehungsweise aktivchlorhaltige Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme, die unter den Bedingungen einer Heißsprühtrocknung nicht beständig sind.

Zur Herstellung der Komponente (B) geeignete anionische Tenside sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfonate und α -Sulfofettsäureester, primäre Alkylsulfate sowie
5 die Sulfate von ethoxylierten, 2 bis 3 Glykolethergruppen aufweisenden höhermolekularen Alkoholen. In Frage kommen ferner Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, zum Beispiel die Natriumseifen von Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Die anionischen
10 Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natriumsalze vor. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.
15 In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten 6 bis 16, insbesondere 10 bis 14 Kohlenstoffatome.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Ethoxy-
20 lierungsprodukte von gesättigten oder einfach ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen mit 12 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 20, insbesondere 4 bis 15 Ethylenglykolethergruppen. Geeignete Alkohole, von denen sich die vorliegenden Ethoxylierungs-
25 produkte ableiten, sind beispielsweise solche natürlichen Ursprungs, wie Cocos- oder Talgfettalkohole beziehungsweise Oleylalkohol, ferner Oxoalkohole oder durch Ethylenpolymerisation gewonnene Synthesealkohole.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Ethoxylierungsprodukte von sekundären Alkoholen, vicinalen Diolen und Aminoalkoholen mit jeweils 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie von Alkylphenolen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei die Zahl der Glykoethergruppen ebenfalls 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 15 beträgt. Die vorstehend genannten ethoxylierten Alkohole, Aminoalkohole und Alkylphenole können auch ganz oder teilweise durch solche ersetzt sein, bei deren Herstellung mit 0,5 bis 3 Mol Propylenoxid pro Mol Ausgangsverbindung und erst in 2. Stufe die in Aussicht genommene Menge an Ethylenoxid angelagert wird.

Gegebenenfalls können auch solche nichtionischen Tenside anwesend sein, die sich von den vorgenannten Verbindungen ableiten und die Ethylenglykol- als auch Propylenglykol-ethergruppen in anderer Reihenfolge aufweisen, beispielsweise Alkohole mit 10 bis 30 Ethylenglykoethergruppen und 3 bis 30 Propylenglykoethergruppen; ferner Ethoxylierungsprodukte von Mercaptanen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Brauchbar sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykol-ethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykol-einheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die gegebenenfalls auch ethoxyliert sein können, sind verwendbar.

- Geeignete Gerüstsubstanzen sind die Polymerphosphate, Carbonate, Silikate und Sulfate des Kaliums und insbesondere des Natriums, wobei die Silikate ein Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 1 : 1 bis 3,5 : 1 aufweisen. Als
- 5 Polymerphosphat kommt insbesondere das Pentanatriumtriphosphat in Frage, das im Gemisch mit seinen Hydrolyseprodukten, den Mono- und Diphosphaten, sowie höherkondensierten Phosphaten, z.B. den Tetraphosphaten, vorliegen kann. Brauchbar sind ferner zum Kationenaustausch be-
- 10 fähigte, wasserhaltige Alumosilikate des Kaliums oder insbesondere des Natriums der allgemeinen Formel
- $$(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z \text{ mit } x = 0,9 \text{ bis } 1,5, \\ y = 1,3 \text{ bis } 4,0 \text{ und } z = 1 \text{ bis } 6.$$
- 15 Diese Alumosilikate weisen allgemein eine Korngröße von 0,1 bis 20μ auf und sind vorzugsweise kristallin.

Zu den Gerüstsalzen zählen ferner Salze von komplexierend wirkenden Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Alkalisalze

20 der Nitrilotriessigsäure und Ethylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Auch Salze stickstofffreier, mit Calciumionen Komplexsalze bildender Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, sind

- geeignet. Beispiele sind Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure. Auch Carboxymethylethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind brauchbar, wie 2,2'-Oxydibbernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Tris-carboxymethylglycerin, Biscarboxymethylglycerinsäure, Carboxymethyl-oxybernsteinsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich die polymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylmethylether oder Furan.
- Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsaure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalisalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phenylhydroxymethandiphosphonsäure, Methylen-diphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Zu den sonstigen Bestandteilen, die in der Komponente (B) enthalten sein können, zählen Waschalkalien, Neutralsalze, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Stabilisatoren wie Magnesiumsilikat, avivierend wirkende Stoffe sowie
5 Farbstoffe, ferner Zusätze, welche die Versprühbarkeit verbessern, z.B. Alkalisalze der Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäure.

Geeignete Waschalkalien sind Alkalicarbonate, -bicarbonate,
10 -borate und -silikate mit einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3,5. Als Neutralsalze kommen Natriumsulfat und Natriumchlorid in Betracht.

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere Carb-
15 oxymethylcellulose sowie Cellulosemischether, die wechselnde Mengen an Carboxymethyl-, Methyl- und/oder Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylgruppen aufweisen, insbesondere Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxybutylcellulose, ferner kolloidal in Wasser lösliche
20 Polymere beziehungsweise Copolymere des Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acrylnitrils.

Geeignete optische Aufheller sind die Alkalisalze der 4,4-Bis(-2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-triazinyl-6"-amino)-
25 stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine β -Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen als Aufheller für Polyamidfasern solche vom Typ der Diarylpyrazoline in Frage, beispielsweise 1-(p-Sulfonamidophenyl)-
30 3-(p-chlorphenyl)- Δ^2 -pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfonamidogruppe eine Carboxymethyl- oder Acetylaminogruppe tragen. Brauchbar sind ferner substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-
35 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)-naphto-[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine gegebenenfalls anwesende weitere Pulverkomponente (C) enthält vorzugsweise eine Perverbindung, beispielsweise Natriumpercarbonat, insbesondere jedoch Natriumperborat-tetrahydrat.

Weiterhin können noch zusätzliche Pulverkomponenten anwesend sein, die beispielsweise Enzyme oder Bleichaktivatoren enthalten können. Zum Schutz gegen Zersetzung oder Wechselwirkungen mit den übrigen Pulverbestandteilen des Waschmittels können die Enzyme und Bleichaktivatoren mit in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Hüllsubstanzen überzogen sein.

Die Pulverkomponente (B) wird vorteilhaft durch Sprühtrocknung in bekannter Weise aus einem wäßrigen Slurry hergestellt. Derartige Sprühpulver weisen üblicherweise ein Litergewicht von 300 bis 600 g auf und neigen nach dem Vermischen mit der durch Versprühen hergestellten Komponente (A) nicht zu Entmischungen während des Abfüllens und beim Transport. Gegebenenfalls kann die Komponente (B) auch durch bekannte Granulierverfahren hergestellt werden.

Die Vereinigung der verschiedenen Pulverkomponenten erfolgt durch Vermischen in üblichen Mischvorrichtungen, die vorzugsweise kontinuierlich bzw. nach dem Freifallprinzip arbeiten. Vor oder während des Mischprozesses können auch
5 noch weitere Bestandteile, z.B. Duftstoffe eingebracht bzw. auf eine der Pulverkomponenten oder das Pulvergemisch aufgesprüht werden. Schließlich kann auch eine der Pulverkomponenten (B) oder (C), insbesondere jedoch das Natriumperborat (Komponente C) - wie in den Patentanmeldungen
10 DE-OSS 27 48 970 und 27 53 680 beschrieben - mit nicht-ionischen Tensiden beaufschlagt sein, um das Einspülverhalten des Waschpulvers zu verbessern.

Die in der angegebenen Weise hergestellten pulverförmigen
15 Waschmittel zeichnen sich durch ein günstiges Schaumverhalten aus. Von Vorteil ist, daß die schaumdämpfende Wirkung der Siloxane bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren bzw. während der Lagerung keine nennenswerten Einbußen erleidet, daß aber andererseits bei der Anwendung
20 der Mittel keine Vergraung der Gewebe bzw. keine Beaufschlagung der Waschmaschinenteile mit einem nur sehr schwer entfernbaren Siloxanfilm eintritt.

Die nach dem angegebenen Verfahren hergestellten Waschmittel können demnach die folgende Zusammensetzung aufweisen:

A) 1 Gewichtsteil einer körnigen Pulverkomponente,
5 enthaltend

1 bis 15 Gewichtsprozent eines Gemisches aus Polysiloxan und feinteiliger Kieselsäure im Verhältnis 50 : 1 bis 6 : 1, das einem Sprühprodukt adsorbiert ist, enthaltend

10 5 bis 15 Gewichtsprozent Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5 - 1 : 3$, insbesondere 1 : 2,

30 bis 80 Gewichtsprozent Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat
15

5 bis 20 Gewichtsprozent Wasser (einschließlich Kristallwasser),

B) 5 bis 80 Gewichtsteilen einer körnigen Pulverkomponente, enthaltend

20 10 bis 40 Gewichtsprozent mindestens eines anionischen, nichtionischen oder zwitterionischen Tensids,

40 bis 80 Gewichtsprozent mindestens eines Gerüstsalzes und

10 bis 50 Gewichtsprozent an sonstigen, nichtbleichenden Waschmittelbestandteilen,
25

C) 0 bis 30 Gewichtsteilen einer körnigen Pulverkomponente, enthaltend ein oxidativ wirkendes Bleichmittel,

wobei das Mischungsverhältnis der einzelnen Pulverkomponenten so bemessen ist, daß das Mittel insgesamt 0,01 bis
30 0,5 Gewichtsprozent an Polysiloxan enthält.

Beispiele

Zur Herstellung der Trägersubstanz wurden 35 Gewichts-
prozent Wasser enthaltende Aufschlammungen der in Tabelle 1
5 aufgeführten Salzgemische sprühgetrocknet (Angaben in
Gewichtsprozent wasserfreies Salz). Das Versprühen erfolgte
in einem Sprühturm, der mit 3 Sprühdüsen ausgestattet
war und in dem die auf 240 °C erhitzte Trockenluft im
Gegenstrom geführt wurde. Die durch Siebanalyse bestimmte
10 Korngrößenverteilung der Sprühprodukte ist ebenfalls in
Tabelle 1 angeführt.

Sehr günstige Kornspektren zeigen die Sprühprodukte gemäß
Beispiel 4, 5 und insbesondere 6. Kornanteile über 1,6 mm
15 Durchmesser wurden vor der Weiterverarbeitung ausgesiebt.

	Bestandteile (in Gew.-%)	Beispiel					
		1	2	3	4	5	6
20	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	70,0	-	40,0	31,4	33,0	33,0
	Na_2SO_4	-	83,0	35,0	47,8	45,0	44,8
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$	10,2	12,0	13,0	10,4	11,0	11,0
	H_2O	13,8	5,0	12,0	10,4	11,0	11,0
	Polysiloxan	-	-	-	-	-	0,2
25	Korngröße (Anteile in Gew.-%)						
	>1,6 mm	2,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
	>0,8 mm	2,4	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1
	>0,4 mm	26,5	7,1	6,5	5,6	5,8	5,9
	>0,2 mm	64,7	60,8	66,9	72,3	68,4	73,7
	>0,1 mm	4,0	28,6	24,3	20,0	23,2	19,2
	<0,1 mm	0,4	3,2	2,0	1,8	2,0	1,0

Tabelle 1

Die Sprühprodukte (Temperatur 20 °C) wurden in einem Trommelmischer mit schrittweise mit einem auf 50 °C erwärmten homogenen Gemisch aus 6 Gewichtsteilen Polydimethylsiloxan und 1 Gewichtsteil silanierter Kieseisäure vermischt. Die Viskosität des Polysiloxan-Kieseisäuregemisches betrug 1300 cP bei 20 °C und 750 cP bei 50 °C. Bei den Beispielen 1, 2, 4 und 5 kamen 5 Gewichtsteile Polysiloxan-Kieseisäuregemisch auf 95 Gewichtsteile Träger-
 5 substanz zur Anwendung. Im Beispiel 3 betrug dieses Verhältnis 10 zu 90 und im Beispiel 6 (0,2 Gewichtsprozent Polysiloxan enthaltendes Sprühprodukt) 4,8 zu 95,2
 10 Gewichtsteile. Nach einer Mischzeit von insgesamt 5 Minuten war das Polysiloxan-Kieseisäuregemisch vollständig von der Trägersubstanz aufgenommen. Das imprägnierte
 15 Granulat erwies sich als trocken, schüttfähig, nichtklebend und nichtfettend. Das Litergewicht der Granulate lag zwischen 560 und 590 g/l.

Die Zusammensetzung des sprühgetrockneten Waschmittels
 20 (Komponente B) lautete (in Gewichtsprozent):

	10,0	n-Dodecylbenzolsulfonat
	4,2	Seife (Talg : Cocos = 9 : 1)
	2,0	Talgalkohol + 5 EO
25	1,9	Talgalkohol + 14 EO
	50,0	Tripolyphosphat
	3,0	Na-Silikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3$)
	2,1	Mg-Silikat
	0,3	EDTA
30	0,9	Carboxymethylcellulose
	0,3	optischer Aufheller
	17,1	Na-Sulfat
		Rest Wasser.

Die Pulverkomponenten (A) und (B) wurden unter Zusatz von Natriumperborat-tetrahydrat (Komponente C) in den in Tabelle 2 angegebenen Mischungsverhältnissen gemischt. Das Schaumverhalten wurde nach 10-tägiger Lagerung des

5 Gemisches in einer handelsüblichen Waschmaschine mit horizontal angeordneter Trommel bei Temperaturen von 30°, 60° und 95 °C geprüft. Hierzu wurde die Maschine mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche (Baumwolle) beschickt. Die Waschmittelkonzentration betrug 7,5 g und die Wasserhärte

10 16 °dH. Die jeweilige Schaumhöhe wurde durch das Sichtglas der Fronttüre kontrolliert und wie folgt benotet:

	kein Schaum	= 0
	1/4 der Sichtglashöhe	= 1
15	1/2 " "	= 2
	3/4 " "	= 3
	4/4 " "	= 4
	Überschäumen	= 5

20 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei- spiel	Komponenten			Siloxan %	Schaumhöhe			
	A %	B %	C %		30°	60°	95°C	
25	1	2,0 A ₁	75	23	0,1	0,5	0,5	2
	2	2,0 A ₂	75	23	0,1	0	0,5	1,5
	3	0,5 A ₃	75,5	23	0,05	1	1,5	2,5
	4	2,0 A ₄	75	23	0,1	0	0,5	1
	5	2,0 A ₅	75	23	0,1	0	0,5	1
	6	2,0 A ₆	75	23	0,1	0	0,5	1,5

30

Tabelle 2

Vergleichsversuch V₁

5 Gew.-% Polydimethylsiloxan wurden entsprechend der Arbeitsweise nach DE-OS 23 38 468, Beispiel 1 mit 5 Gew.-% Kieselsäure und 40 Gew.-% eines ethoxylierten Talgalkohols
5 (25 EO) bei 50 °C vermischt und auf ein fluidisiertes Bett von 50 Gew.-% Natriumsulfat aufgesprüht.

Vergleichsversuch V₂

Vergleichsversuch V₁ wurde wiederholt mit der Abwandlung,
10 daß anstelle des Natriumsulfats ein kristallines pulverförmiges Natriumaluminiumsilikat der Zusammensetzung $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt wurde, dessen Teilchengröße 1 - 15 µ betrug.

15 Die Bestimmung des Lösungsverhaltens der siloxanhaltigen Pulverkomponente wurde wie folgt durchgeführt.

In einem Becherglas (Volumen 500 cm³) werden 200 ml einer auf 22 °C temperierten Lösung von 1 g Natriumdodecylbenzol-
20 sulfonat in 1 Liter Wasser mit Hilfe eines motorisch angetriebenen Rührers, der mit 4 im Winkel von 30° nach unten gebogenen Rührflügeln ausgestattet ist, mit einer konstanten Tourenzahl von 700 U/min. umgerührt. Der Abstand der Rührflügel zum Boden des Gefäßes beträgt 2,5 cm. 1 g der
25 Probe wird vorsichtig und unter Vermeidung von Klumpenbildung in den gebildeten Rührkegel eingeschüttet. Nach 90 sec. wird die Lösung durch ein tariertes Sieb mit einer Maschenweite von 0,1 mm und einem Durchmesser von 7 cm gegossen und mittels einer Saugflasche abgesaugt. Im
30 Becherglas verbliebene Substanzreste werden mittels möglichst wenig eingespritzten Wassers auf das Sieb überführt. Das Sieb wird nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden an der Luft zurückgewogen. Die Ergebnisse von 10 Versuchen werden gemittelt.

Die Rückstandsmengen betrugen (in Gewichtsprozent des eingesetzten Materials):

	Beispiel 1	6,62 %	Beispiel 5	3,75 %
5	Beispiel 2	4,25 %	Beispiel 6	1,01 %
	Beispiel 3	3,31 %	Vergleichsversuch V ₁	22,1 %
	Beispiel 4	3,90 %	Vergleichsversuch V ₂	48,8 %.

Die Ergebnisse zeigen, daß die in erfindungsgemäßer Weise
10 hergestellten polysiloxanhaltigen Pulverkomponenten ein
wesentlich besseres Lösungsvermögen aufweisen.

"Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften Waschmittels"

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

1. Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften Waschmittels, bestehend aus mehreren pulverförmigen bis körnigen Komponenten, wobei eine der Pulverkomponenten aus einem an einer Trägersubstanz adsorbierten Polysiloxan-Entschäumer besteht und wobei die übrigen Pulverkomponenten aus sprühgetrockneten beziehungsweise granulierten Waschmitteln üblicher Zusammensetzung und gegebenenfalls Bleichmitteln besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der den Polysiloxan-Entschäumer enthaltenden Pulverkomponente eine 40 bis 75 Gewichtsprozent (als wasserfreie Verbindung gerechnet) mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Polymerphosphate, Silikate, Carbonate und Sulfate des Natriums enthaltenden wäßrigen Aufschlämmung, die frei von Tensiden ist und nicht mehr als 0,3 Prozent, bezogen auf wasserfreies Salz, an Polysiloxan-Entschäumer enthält, unter Anwendung von 120° bis 300 °C heißer Gase in an sich bekannter Weise sprühtrocknet und das so erhaltene körnige 80 bis 95 Gewichtsprozent an wasserfreien Salzen enthaltende Sprühprodukt mit 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf wasserfreies Salz, an Polysiloxan-Entschäumer behandelt, das aus einem flüssigen Gemisch aus Polysiloxan und feinteiliger Kieselsäure im Gewichtsverhältnis 50 : 1 bis 5 : 1 besteht, worauf man das so erhaltene körnige Adsorbat in an sich bekannter Weise mit den weiteren Pulverkomponenten in solchen Gewichtsverhältnissen vermischt, daß der Gehalt des Waschmittels an kieselsäurehaltigem Polysiloxan-Entschäumer 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 50 bis 70 Gewichtsprozent an wasserfreien Salzen enthaltende Aufschlämmung versprüht, die mindestens zwei Verbindungen aus der Klasse der Tripolyphosphate, Silikate,
5 Carbonate und Sulfate in Form der Natriumsalze enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Silikat verwendet, das ein Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wie 1 : 1,5 bis 1 : 3, vorzugsweise wie 1 : 2
10 aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Salzgemisch verwendet, das zu 3 bis 75 Gewichtsprozent, vorzugsweise zu 7 bis 12 Gewichtsprozent aus
15 Natriumsilikat besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Salzgemisch verwendet, das außer Natriumsilikat noch Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat im
20 Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5 enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aufschlämmung sprühtrocknet, in der das
25 Natriumtripolyphosphat im wesentlichen als Hexahydrat vorliegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Aufschlämmung 0,05 bis 0,2 Gewichtsprozent, bezogen auf wasserfreies Salz, an Polysiloxan-Entschäumer zusetzt.
30
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sprühtrocknung in einem Sprühturm unter Verwendung heißer Gase mit einer Eintrittstemperatur von
35 150 bis 250 °C und einer Austrittstemperatur von 75° bis 95 °C durchführt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - B1 - 2 748 970 (HENKEL KGaA) * Anspruch 1; Spalte 4, Zeilen 32 bis 59; Spalte 11, Zeilen 4 bis 8, Tabelle 1 *	1-4,7	C 11 D 1/82 C 11 D 11/02
X	DE A1 - 2 646 127 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Seite 46, Beispiel 4 *	1-4, 5,7	
	DE - A - 2 338 468 (PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER) * Ansprüche 1 bis 3, 8, 9, 13, 14; Seite 15, Absatz 4 *	1,2, 5,7	
P	DE - A1 - 2 909 757 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche 1, 2, 6, 7, 10; Seite 8, Absatz 3; Seite 22, Beispiel 3 *	1,2, 4,7	C 11 D 1/00 C 11 D 3/00 C 11 D 11/00
A	DE - A1 - 2 753 680 (HENKEL KGaA) * ganzes Dokument *		
A	US - A - 4 136 045 (T.W. GAULT et al.) * ganzes Dokument *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			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 Berlin		Abschlußdatum der Recherche 20-10-1980	Prüfer SCHULTZE