

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81101716.9

22 Anmeldetag: 09.03.81

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 11 D 3/12**  
**C 11 D 3/08, C 11 D 3/00**  
**C 11 D 1/83**

30 Priorität: 17.03.80 DE 3010192

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.09.81 Patentblatt 81/38

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

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

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)

54 **Phosphatarmes, schaumreguliertes Waschmittel.**

57 Das umweltfreundliche Waschmittel setzt sich aus mehreren pulverförmigen bis körnigen Komponenten zusammen:

- A) 20-50 Gew.-% eines wasserunlöslichen, feinteiligen, gebundenes Wasser enthaltenden 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 wasserfreie AS) mit einem Ca-Bindevermögen von 100-200 mg Ca/g AS; Me = Na oder K;
- B) 0,1-3 Gew.-% eines wasserlöslichen Komplexbildners (substituierte Phosphonsäuren), bevorzugt 0,2-2 Gew.-% Hydroxyethandiphosphonsäure oder deren Na-, K-, Mg- oder Ca-Salze;
- C) 3-12 Gew.-% anionische Tenside, die bevorzugt zu 50-100 Gew.-% aus Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Sulfosäureesteralkylestern, Alkoholsulfaten und/oder Alkylglykolethersulfaten mit 1-3 EO-Gruppen bestehen, zu 0-50 Gew.-% aus linearem Alkylbenzolsulfonat ( $\text{C}_{9-14}$ ) und zu 0-25 Gew.-% aus Seife ( $\text{C}_{12-22}$ );
- D) 1-15 Gew.-% nichtionischem Tensid, bevorzugt Fettsäuremonoalkanolamide und -dialkanolamide und/oder Alkoholpolyglykolether; Gesamtmenge von C) und D) = 5-18 Gew.-%;
- E) 0,5-10 Gew.-% eines schaumregulierenden Mittels, bestehend aus einer körnigen Trägersubstanz ( $\text{E}_1$ ) aus der

Gruppe der Polymerphosphate, Silikate, Carbonate und Sulfate des Natriums und einem daran adsorbierten kiesel-säurehaltigen Polysiloxan-Entschäumer ( $\text{E}_2$ ), der vorzugsweise aus 0,01-0,5 Gew.-% eines Gemisches aus feinteiliger Kieselsäure und Polysiloxan, besonders eines Gemisches aus Polydimethylsiloxan und silanierter Kieselsäure besteht.

EP 0 036 162 A1

COMPLETE DOCUMENT



4000 Düsseldorf, den 12. März 1980

0036162

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Wa/Wo

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

D 6089 EP

## "Phosphatarmes, schaumreguliertes Waschmittel"

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein pulverförmiges Waschmittel, das weitgehend frei von Phosphaten ist, wenig oder keine Waschaktivsubstanzen mit alkylaromatischen Resten aufweist und infolgedessen als besonders umweltfreundlich einzustufen ist.
- 10 Will man in Waschmitteln Tenside mit alkylaromatischen Resten, wie das häufig verwendete Alkylbenzolsulfonat, durch Sulfonat- oder Sulfattenside mit biologisch besonders gut abbaubaren linearen aliphatischen Resten ersetzen, nimmt die Schaumbildung zumeist erheblich zu, so daß derartige Waschmittel ohne Mitverwendung hochwirksamer Schauminhibitoren nicht mehr in neuzeitlichen Waschautomaten eingesetzt werden können. Als besonders geeignete Schauminhibitoren haben sich die bekannten
- 15 "Silikone", meist Gemische aus Polysiloxanen und feinteiliger Kieselsäure, erwiesen, da sie gegenüber Sulfat- und Sulfonat-Tensiden gleichermaßen wirksam sind und eine gezielte Schaumsteuerung ermöglichen. Ihr Nachteil besteht darin, daß sie beim Einbringen in einen Waschmittelslurry und anschließendem Zerstäuben einen Teil ihrer Wirkung einbüßen. Man ist daher vielfach gezwungen, den Entschäumer dem bereits sprühgetrockneten beziehungsweise durch Granulation erhaltenen Waschpulver zuzusetzen. Aber auch während der Lagerung derartiger
- 20 Gemische kann es, sofern keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, zu einem Wirkungsverlust infolge Wechselwirkungen zwischen Schauminhibitor und weiteren Waschmittelbestandteilen, insbesondere Tensiden und Alkalien kommen. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird
- 25 beispielsweise in der DE-AS 23 38 468 vorgeschlagen, daß
- 30
- 35

das schaumdämpfend wirkende Polysiloxan-Kieselsäure-Gemisch an einem festen Träger zu adsorbieren, der aus Natriumcarbonat, -silikat, -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 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 Herstellungsweise, 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.

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 Inhibitorwirkung 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 mangelhaften Waschergebnissen führt. Dies äußert sich beispielsweise in einer starken Vergrauung insbesondere von Wäschestücken aus polyesterhaltigen Fasern.

- Die vorliegende Erfindung ist geeignet, die geschilderten Nachteile zu beseitigen. Gegenstand der Erfindung ist ein aus mehreren pulverförmigen bis körnigen Pulverkomponenten bestehendes phosphatarmes, schaumregulier-
- 5 tes Waschmittel mit einem Gehalt an
- (A) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines wasserunlöslichen, feinteiligen, gebundenes Wasser enthaltenen Alkali-alumosilikats der Formel  $0,7 \text{ bis } 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 4,0 \text{ SiO}_2$  (bezogen auf wasserfreie Aktivsub-
- 10 stanz = AS), das ein Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g AS besitzt, wobei in der Formel Me für Na oder K steht,
- (B) 0,1 bis 3 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen Komplexbildners aus der Gruppe der substituierten
- 15 Phosphonsäuren und ihrer Salze,
- (C) 3 bis 12 Gewichtsprozent aus anionischen Tensiden,
- (D) 1 bis 15 Gewichtsprozent nichtionischem Tensid, wobei die Gesamtmenge an anionischem Tensid (C) und nichtionischem Tensid (D) 5 bis 18 Gewichtsprozent
- 20 beträgt, und
- (E) 0,5 bis 10 Gewichtsprozent eines schaumregulierenden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (E) aus einer tensidfreien körnigen Trägersubstanz (E1) und einem daran adsorbierten kieselsäurehaltigen
- 25 Polysiloxan-Entschäumer (E2) besteht, wobei die Trägersubstanz (E1) aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Polymerphosphate, Silikate, Carbonate und Sulfate des Natriums besteht und durch Sprühtrocknung einer wäßrigen, 50 bis 70 Gewichts-
- 30 prozent der wasserfreien Salze enthaltenden Aufschlammung der Verbindungen unter Anwendung  $120^\circ$  bis  $300^\circ\text{C}$  heißer Gase erhalten wurde und auf 85 bis 98 Gewichtsteile Trägersubstanz (E1) 15 bis 2 Gewichtsteile Polysiloxan-Entschäumer (E2) entfällt.

Ein Verfahren zur Herstellung der Pulverkomponente (E) ist Gegenstand der älteren Patentanmeldung P 29 29 359.2.

Die zur Herstellung der Trägersubstanz (E1) verwendbaren  
5 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  
10 enthalten, eingesetzt. Derartige Salzgemische werden aus einer wäßrigen Aufschlämmung versprüht, die 50 bis 70 Gewichtsprozent an wasserfreiem Salz enthält. Das Versprühen kann in üblichen Sprühtrocknungsanlagen erfolgen, beispielsweise in sogenannten Sprühtürmen, in denen die Aufschlämmung mittels Düsen versprüht und mit Hilfe von im  
15 Gleichstrom oder vorzugsweise Gegenstrom erhitzten Gase, insbesondere Luft oder mit Luft vermischte Verbrennungsgasen, getrocknet werden. Die Eintrittstemperatur der Trockenluft beträgt  $120^\circ$  bis  $300^\circ \text{C}$ , vorzugsweise  $150^\circ$  bis  $250^\circ \text{C}$ , die Austrittstemperatur im allgemeinen bei  $75^\circ$   
20 bis  $95^\circ \text{C}$ .

Als besonders geeignet haben sich Salzgemische erwiesen, deren Anteil an Natriumsilikat 3 bis 75 Gewichtsprozent, insbesondere 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf wasser-  
25 freies 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 : 2 auf.

Eine weitere Verbesserung der Kornstruktur wird erzielt, wenn ein Salzgemisch eingesetzt wird, das neben dem vor-  
erwähnten Natriumsilikat noch Natriumtripolyphosphat und  
Natriumsulfat im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10,  
5 insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5 bezogen auf wasserfreies  
Natriumtripolyphosphat und wasserfreies Natriumsulfat  
enthält. Das Natriumtripolyphosphat kommt dabei - unge-  
achtet der angegebenen rechnerischen Beziehung - bevorzugt  
als Hexahydrat zum Einsatz.

10

Die Trägersubstanz (E1) 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	15 - 65	"	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
	65 - 15	"	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	5 - 20	"	Wasser

Trägersubstanzen mit hohem Tripolyphosphatgehalt weisen  
20 einen höheren Wassergehalt (10 - 20 %), solche mit hohem  
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 Aufschlämmung, 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 zugesetzte 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-Entschäumers 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 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 die Benetzbarkeit im Waschbad und es kann zur Rückstandsbildung durch ungelöste Partikel kommen. Außerdem vermindert sich insgesamt die schaumdämpfende Wirkung.

Die Trägersubstanz (E1) 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 Wirkungsverlust führen, was möglicherweise auf einer teilweisen Abtrennung des Polysiloxans von der Kieselsäure beruht.

Die in der angegebenen Weise hergestellte Trägersubstanz(E1) 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 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(E1) mit üblichen Polysiloxan-Kieselsäure-Gemischen(E2) 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.

Das Vermischen der körnigen Trägersubstanz mit dem Polysiloxan-Kieselsäuregemisch kann in üblichen Mischvorrichtungen 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 Schugi-Mischer).



Die Trägersubstanz (E1) ist so beschaffen, das das Polysiloxan-Kieselsäuregemisch (E2) 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, andererseits sich keine die Vergrauung der Wäsche fördernde und  
35 die Gummibauteile von Waschmaschinen anfettende Beläge ausbilden können.

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

Die Pulverkomponente (E) wird mit weiteren pulverförmigen bis körnigen Waschmittelbestandteilen in an sich  
10 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 Wasch-  
15 mittel enthalten sind.

Das erfindungsgemäße Waschmittel besteht aus mindestens einer weiteren Pulverkomponente, die zweckmäßigerweise ebenfalls eine Korngröße von 0,05 bis 2,5 mm, vorzugs-  
20 weise von 0,1 bis 1,6 mm aufweist. Sie enthält die unter (A) bis (D) aufgeführten Waschmittelbestandteile sowie sonstige, nichtbleichende Waschmittelhilfsstoffe, wozu Waschalkalien, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Stabilisatoren, Neutralsalze und Farbstoffe  
25 zählen. Es können noch weitere Pulverkomponenten anwesend sein, Perverbindungen beziehungsweise aktivchlorhaltige Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme, die unter den Bedingungen einer Heißsprühtrocknung nicht beständig sind.

30 Als kationenaustauschende Alkalialumosilikate (Bestandteil A) eignen sich besonders synthetisch hergestellte kristalline Verbindungen, die im allgemeinen Teilchengrößen unterhalb von  $50\mu$ , im wesentlichen unterhalb von  
35  $40\mu$  und meist im Bereich von 20 bis  $0,1\mu$  aufweisen. Mit Vorteil verwendet man in den erfindungsgemäßen Mitteln

gebundenes Wasser enthaltende kristalline Natriumalumosilikate der Zusammensetzung  $0,7$  bis  $1,1$   $\text{Na}_2\text{O}$  .  $1,0$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  .  $1,3$  bis  $2,4$   $\text{SiO}_2$ , deren Wassergehalt je nach den Verarbeitungsbedingungen schwanken kann und im fertigen Waschpulver im allgemeinen bei  $18$  bis  $22$  Gewichtsprozent liegt. Derartige Alumosilikate werden auch als "Zeolith NaA" bezeichnet. Insbesondere werden solche Produkte eingesetzt, bei deren Herstellung durch geeignete Auswahl der Ansatzbedingungen dafür gesorgt wurde, daß die resultierenden Kristallite abgerundete Ecken und Kanten aufweisen und ihre Teilchengröße unterhalb  $30\mu$  und zu wenigstens  $80\%$  im Bereich von  $8$  bis  $0,01\mu$  liegt und der mittlere Teilchendurchmesser  $3$  bis  $6\mu$  beträgt.

15

Beispiele für weitere geeignete Natriumalumosilikate der Zusammensetzung  $0,7$  bis  $1,35$   $\text{Na}_2\text{O}$  .  $1,0$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  .  $1,3$  bis  $2,4$   $\text{SiO}_2$  sind binäre Gemische von  $40$  bis  $90\%$  Partikeln des Zeoliths NaA und  $10$  bis  $60\%$  Partikeln des Zeoliths HS (Hydrosodalith). Ein derartiges Alumosilikat weist in der erwärmten Waschflotte bereits ab einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  ein Calciumbindevermögen von  $100$  bis  $165$  mg  $\text{CaO/g}$  und ein Magnesiumbindevermögen von  $50$  bis  $110$  mg  $\text{MgO/g}$  - jeweils bezogen auf die wasserfreie Substanz - auf. Diese Alumosilikat-Gemische, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln sind in der DE-OS 25 43 941 beschrieben, auf die als Offenbarung im Rahmen dieser Erfindung ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

30

Zu den unter (B) aufgeführten wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und -triphosphonsäuren, die auch heterocyclisch substituierte Verbindungen mitumfaßt - gehören solche Alkandi- und -triphosphonsäuren beziehungsweise ihre Salze, deren Alkangruppe durch die Hydroxyl-, Amino-, Phenyl- oder durch eine Hydroxyl-, Amino- oder Halogengruppen tragende Phenylgruppe substituiert ist. Geeignet sind zum Beispiel die Alkandi- und -triphosphonate der Gruppe bestehend aus 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 ihrer Alkali-, Magnesium- oder Calciumsalze, insbesondere der Natriumsalze. Von diesen Verbindungen wird das Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure besonders bevorzugt, insbesondere in Mengen von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Waschmittel.

Zu den geeigneten Phosphonsäuren zählen auch solche, die zusätzlich eine oder mehrere Carboxylgruppen aufweisen, beispielsweise 1,1-Diphosphonoethan-2-carbonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-3-carbonsäure, 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 1-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure, 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure, 2,2-Diphosphonobutan-3,4-dicarbonsäure, 2,4-Diphosphonobutan-1,2-dicarbonsäure und 3,3-Diphosphonopentan-1,5-dicarbonsäure. Diese Phosphonocarbonsäuren können die vorgenannten Hydroxyl- beziehungsweise Aminogruppen aufweisenden Di- und Triphosphonsäuren ganz oder teilweise ersetzen und liegen ebenfalls vorzugsweise als Natriumsalze vor.

Die in Mengen von 3 bis 12 Gewichtsprozent anwesenden anionischen Tenside (Bestandteil C) sollen zu 50 bis 100 Gewichtsprozent aus Sulfonat- und Sulfattensiden mit überwiegend linearen, 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffresten bestehen. Geeignete Sulfonattenside sind n-Alkansulfonate, wie sie durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation von Paraffinkohlenwasserstoffen zugänglich sind, Olefinsulfonate, die durch Umsetzung von linearen Olefinen mit endständiger oder innenständiger Doppelbindung mit Schwefeltrioxid und anschließende Hydrolyse erhalten werden und  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester, wie sie durch Sulfonieren von gesättigten Fettsäureestern einwertiger 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisender Alkohole mit  $\text{SO}_3$  gewonnen werden können. Als Sulfattenside kommen primäre Alkylsulfate beziehungsweise Fettalkoholsulfate sowie Alkyl- beziehungsweise Fettalkoholglykoethersulfate mit 1 bis 3 Ethylenglykoethergruppen in Frage, die sich von Alkoholen natürlichen Ursprungs oder auf synthetischem Wege hergestellt, beispielsweise durch Ethylenpolymerisation oder Oxosynthese gewonnenen Alkoholen ableiten. Letztere können teilweise in 2-Stellung methylverzweigt sein, was die biologische Abbaufähigkeit nicht ernsthaft beeinträchtigt. Der Anteil der anionischen Tenside an Alkylbenzolsulfonaten, die üblicherweise 9 bis 13, insbesondere 12 C-Atome in der linearen Alkylgruppe aufweisen, soll nicht mehr als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise weniger als 25 Gewichtsprozent betragen. Weiterhin können die anionischen Tenside bis zu 25 Gewichtsprozent aus Seife bestehen, die sich von gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Sie unterdrücken ein unerwünschtes Schäumen während des Nachspülens der Wäsche mit Frischwasser. Die anionischen Tenside liegen als Alkalimetallsalze, vorzugsweise als Natriumsalze vor.

Typische Vertreter der vorgenannten Tensidgruppen sind:

- n-Alkansulfonate mit durchschnittlich 14 bis 18 C-Atomen,  
 $\alpha$ -Olefinsulfonate mit durchschnittlich 14 bis 18  
5 C-Atomen,  
 $\alpha$ -Sulfoester der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearin-  
säure und deren Gemische, wie Cocos- und Talgfettsäure in  
Form der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropylester,  
Schwefelsäurehalbester des Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-,  
10 Stearyl-, Arachyl- und Oleylalkohols sowie ihrer  
Gemische, zum Beispiel Cocos-, Palmkern- oder Talg-  
fettalkohole oder von Oxoalkohole mit 12 bis 18  
C-Atomen,  
Schwefelsäurehalbester von Ethoxylierungsprodukten der  
15 vorgenannten Alkohole mit durchschnittlich 1 bis 3,  
insbesondere 2 Ethylenglykoethergruppen,  
Seifen, die sich von natürlichen beziehungsweise gehär-  
teten Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen  
ableiten, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-,  
20 Öl-, Cocos- oder Talgfettsäure.

Die Sulfate der Cocos- und Talgalkohole, insbesondere das  
Natriumsalz des hydrierten Talgalkoholsulfats, sowie die  
Sulfofettsäureester auf Basis von Cocos- und Talgfett-  
säuren eignen sich hervorragend zur Herstellung leichter  
25 und gut schüttfähiger Pulver und sind daher besonders be-  
vorzugt.

Die vorgenannten Sulfat- und Sulfonattenside können  
einzeln oder im Gemisch beziehungsweise im Gemisch mit  
30 Seife vorliegen. Obwohl es sich um ausgesprochen stark  
schäumende Verbindungen handelt, ist ihr Einsatz in  
Verbindung mit der schaumregulierenden Pulverkomponente  
in Waschautomaten problemlos.

35 Die in Mengen von 1 bis 15 Gewichtsprozent anwesende  
nichtionische Komponente (D) besteht vorzugsweise aus  
Ethoxylierungsprodukten gesättigter oder einfach unge-

sättigter aliphatischer primärer Alkohole mit 12 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 2 bis 20, insbesondere 3 bis 15 Ethylenglykoethergruppen. Geeignete Alkohole, von denen sich die vorliegenden Ethoxylierungsprodukte ableiten, sind insbesondere solche natürlichen Ursprungs, wie Cocos- oder Talgfettalkohole beziehungsweise Oleylalkohol, ferner auch Oxoalkohole oder durch Ethylenpolymerisation gewonnene Synthesalkohole.

10

Als gut brauchbar haben sich auch Fettsäuremono- und -dialkanolamide erwiesen, die sich von gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Cocos-  
15 Palmkern- oder Talgfettsäuren sowie vom Monoethanolamin, Diethanolamin beziehungsweise den entsprechenden Monobeziehungsweise Dipropanolbeziehungsweise -isopropanolaminen ableiten. Obwohl diese Verbindungsklasse bekanntlich in Verbindung mit Sulfat- und Sulfonattensiden die  
20 Schaumbildungsrate und Schaumstabilität stark erhöht, kommt es bei Anwesenheit der schaumregulierenden Komponente (E) in Waschmaschinen nicht zum Übersäumen. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Ethoxylierungsprodukte von sekundären Alkoholen, vicinalen Diolen  
25 und Aminoalkoholen mit jeweils 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei die Zahl der Glykoethergruppen ebenfalls 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 15 beträgt. Die vorstehend genannten ethoxylierten Alkohole und Aminoalkohole können auch ganz oder teilweise durch solche ersetzt  
30 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.

35 Die unter (A) bis (D) aufgeführten Bestandteile liegen vorzugsweise als homogene Pulverkomponente beziehungsweise Granulate vor, wie sie durch Sprühtrocknung oder Granulation erhältlich sind. Diese Pulverkomponente kann noch weitere übliche Waschmittelbestandteile enthalten, wie

Waschalkalien, Neutralsalze, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Stabilisatoren wie Magnesiumsilikat, avivierend wirkende Stoffe sowie Farbstoffe, ferner Zusätze, welche die Versprühbarkeit verbessern, zum Beispiel Alkalisalze der Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäure.

Geeignete Waschalkalien sind Alkalicarbonat, -bicarbonat, -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 Carboxymethylcellulose sowie Cellulosemischether, die wechselnde Mengen an Carboxymethyl-, Methyl- und/oder Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutylgruppen aufweisen, insbesondere Methylhydroxypropylcellulose und Methylhydroxybutylcellulose, ferner kolloidal in Wasser lösliche 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)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine  $\beta$ -Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen als Aufheller für Polyamidfasern solche vom Typ der Diarylpyrazoline in Frage, beispielsweise 1-(p-Sulfonamidophenyl)-3-(p-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfonamidogruppe eine Carboxymethyl- oder Acetylaminogruppe tragen. Brauchbar sind ferner substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-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. Beispiele hierfür sind das 4,4'-Bis-(2-sulfostryryl)-biphenyl und das 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryryl)-biphenyl als Dinatriumsalze. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine gegebenenfalls anwesende weitere Pulverkomponente enthält vorzugsweise Perverbindungen, 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 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 noch weitere Bestandteile, z.B. Duftstoffe eingebracht bzw. auf eine der Pulverkomponenten oder das Pulvergemisch

aufgesprüht werden. Schließlich kann auch das Natrium-  
perborat - wie in den Patentanmeldungen DE-OSS 27 48 970  
und 27 53 680 beschrieben - mit nichtionischen Tensiden  
beaufschlagt sein, um das Einspülverhalten des Wasch-  
5 pulvers zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel besitzen ein gutes  
Wasch- und Reinigungsvermögen sowohl im 60<sup>0</sup>-Waschbereich  
als auch im Kochwaschbereich. Die Bildung von Wäsche-  
10 inkrustationen und Ablagerungen auf den Heizelementen  
in den Waschmaschinen wird weitgehend unterbunden. Sie  
zeichnen sich darüber hinaus durch ein günstiges Schaum-  
verhalten aus. Von Vorteil ist, daß die schaumdämpfende  
Wirkung der Siloxane bei dem erfindungsgemäßen Her-  
15 stellungsverfahren beziehungsweise während der Lagerung  
keine nennenswerten Einbußen erleidet, daß aber anderer-  
seits bei der Anwendung der Mittel keine Vergrauung der  
Gewebe beziehungsweise keine Beaufschlagung der Wasch-  
maschinenteile mit einem nur sehr schwer entfernbaren  
20 Siloxanfilm eintritt. Ein weiterer Vorteil ist ihr  
günstiges Umweltverhalten aufgrund der weitgehenden  
Abwesenheit von Phosphaten und Waschaktivsubstanzen mit  
alkylaromatischen Resten.

### B e i s p i e l e

Zur Herstellung der Trägersubstanz (E1) wurden 35 Gewichtsprozent Wasser enthaltende Aufschlammungen der in Tabelle 1 aufgeführten Salzgemische sprühgetrocknet (Angaben in Gewichtsprozent wasserfreies Salz). Das Versprühen erfolgte in einem Sprühlturm, der mit 3 Sprühdüsen ausgestattet war und in dem die auf 240 °C erhitzte Trockenluft im Gegenstrom geführt wurde. Die durch Siebanalyse bestimmte Korngrößenverteilung der Sprühprodukte ist ebenfalls in Tabelle 1 angeführt. Kornanteile über 1,6 mm Durchmesser wurden vor der Weiterverarbeitung ausgesiebt.

Die Sprühprodukte (Temperatur 20 °C) wurden in einem Trommelmischer mit schrittweise mit einem auf 50 °C erwärmten homogenen Gemisch aus 10 Gewichtsteilen Polydimethylsiloxan und 1 Gewichtsteil silanierter Kieselsäure vermischt. Die Viskosität des Polysiloxan-Kieselsäuregemisches betrug 1300 cP bei 20 °C und 750 cP bei 50 °C. Bei den Beispielen a, b, d und e kamen 5 Gewichtsteile Polysiloxan-Kieselsäuregemisch auf 95 Gewichtsteile Trägersubstanz zur Anwendung. Im Beispiel c betrug dieses Verhältnis 10 zu 90 und im Beispiel f (0,2 Gewichtsprozent Polysiloxan enthaltendes Sprühprodukt) 4,8 zu 95,2 Gewichtsteile. Nach einer Mischzeit von insgesamt 5 Minuten war das Polysiloxan-Kieselsäuregemisch vollständig von der Trägersubstanz aufgenommen. Die imprägnierten Granulate erwiesen sich als trocken, schüttfähig, nichtklebend und nichtfettend. Ihr Litergewicht lag zwischen 560 und 590 g/l.

Die Mengenangaben in Tabelle 1 sind Gewichtsprozent.

Tabelle 1

	Bestandteile	Trägersubstanz (E1)					
		a	b	c	d	e	f
5	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	70,0	-	40,0	31,4	33,0	33,0
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-	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
	$\text{H}_2\text{O}$	13,8	5,0	12,0	10,4	11,0	11,0
	Polysiloxan (im Sprühansatz)	-	-	-	-	-	0,2
10	Korngröße						
	>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
15	<0,1 mm	0,4	3,2	2,0	1,8	2,0	1,0
20		Granulat (E)					
	Anteil (E1)	95,0	95,0	90,0	95,0	95,0	95,2
	Anteil (E2) (Polysiloxan + $\text{SiO}_2$ )	5,0	5,0	10,0	5,0	5,0	4,8

Die Granulate wurden mit einem sprühgetrockneten Wasch-  
mittel, Perverbindungen, Bleichaktivatoren und enzym-  
haltigen Granulaten trocken vermischt. Die Enzymgranu-  
late waren durch Versprühen (Verprillen) eines Gemisches  
aus 25 Gewichtsprozent proteolytischem Enzym, 60 Gewichts-  
prozent eines mit 80 Mol Ethylenoxid umgesetzten Talg-  
fettalkohols und 15 Gewichtsprozent Natriumsulfat ent-  
sprechend den Angaben der US-PS 3 801 463 hergestellt  
worden. Die Zusammensetzung der Waschmittel ist der  
Tabelle 2 zu entnehmen. Die Bestandteile "Talgalkohol-  
sulfat" bis "optischer Aufheller" lagen als Sprühpulver  
vor.

Die Abkürzungen bedeuten

- EO = angelagertes Ethylenoxid (molare Anteile)  
EDTA = Ethylendiaminotetraacetat (Na-Salz)  
CMC = Carboxymethylcellulose (Na-Salz)  
5 MHPC = Methylhydroxypropylcellulose  
TAED = Tetraacetylethylendiamin  
Fettsäureamid = das Kondensationsprodukt aus 1 Mol hydriertem Talg und 1 Mol Hydroxyethyl-ethylendiamin.

10

- Als Natriumalumosilikat wurde ein Zeolith A mit den folgenden Parametern eingesetzt: Zusammensetzung  $1,04 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,05 \text{ SiO}_2$ ; Wassergehalt 21,2 %; Calciumbindervermögen bei  $20^\circ\text{C}$ : 170 mg CaO/g (nach der in der DE-OS 15 24 12 837 angegebenen Bestimmungsmethode); Teilchengrößenbereich 15 bis  $1\mu$ , mittlerer Teilchendurchmesser (Coulter-Counter, Volumenverteilung):  $4,8\mu$ .

- Soweit nicht anders angeführt, kamen alle anionischen  
20 Tenside als Natriumsalze zum Einsatz. Die Gemische wiesen einen Wassergehalt zwischen 7,8 und 9,4 Gewichtsprozent auf. Die Differenz bis 100 Gewichtsprozent bestand aus Natriumsulfat.

- 25 Die nachstehend angeführten Waschmittel neigten beim Einsatz in Trommelwaschmaschinen bei einer Waschmittelkonzentration von 5 bis 7,5 g/l und einer Wasserhärte von  $5^\circ$  bis  $20^\circ$  dH im Temperaturbereich zwischen  $20^\circ$  und  $96^\circ\text{C}$  nicht zum Überschäumen. Sowohl hinsichtlich der  
30 Primärwaschkraft (Weißgrad) als auch des Sekundärwaschvermögens (Vergrauung, Gewebeinkrustation, Aschegehalt der Faser nach 50 Wäschen) erwiesen sich die Waschmittel einem phosphatreichen Schwerwaschmittel als gleichwertig.

Bestandteil	B e i s p i e l								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Talgalkoholsulfat	7,0	-	-	-	-	-	4,5	3,5	7,0
Talgalkohol-EO-sulfat	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-
Cocosalkohol-EO-sulfat	-	-	5,5	-	-	-	-	-	-
Alkansulfonat	-	-	-	6,5	-	-	-	3,0	-
$\alpha$ -Olefin sulfonat	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Talgfettsäure- $\alpha$ -sulfomethyl- ester	-	-	-	-	-	6,5	-	-	-
Dodecylbenzolsulfonat	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
Talgseife	1,0	0,8	1,3	1,5	1,0	1,5	1,0	0,8	0,8
Talgalkohol + 14 EO	4,0	3,5	3,0	3,0	2,5	2,5	1,0	2,5	3,0
Talgalkohol + 5 EO	1,5	2,0	2,0	2,5	3,0	3,0	1,0	2,0	2,0
Talgfettsäuremonoethanolamid	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
Talgfettsäurediethanolamid	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Na-Alumosilikat	40,0	37,0	39,0	35,0	35,0	35,0	35,0	33,0	32,0
Hydroxyethandiphosphonat (Na)	1,8	1,2	1,6	1,4	1,0	1,5	1,4	1,0	1,0
Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub> = 1 : 3,3	3,5	4,0	4,0	3,7	3,3	3,0	2,7	2,9	3,1
Mg-Silikat	1,0	1,2	1,2	1,8	2,1	1,9	1,7	1,6	1,3
EDTA (Na)	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CMC (Na)	0,6	1,0	0,5	0,8	1,0	1,1	1,3	1,5	1,7
MHPC (Na)	-	-	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	-	-

Bestandteil	B e i s p i e l								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fettsäureamid opt. Aufheller	-	-	3,0	-	5,0	-	-	-	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pulverkomponente (E)	1,0 (a)	2,0 (b)	1,0 (c)	1,5 (d)	1,0 (e)	1,0 (f)	1,0 (d)	1,5 (e)	0,8 (c)
	20,0	15,0	17,0	22,0	20,0	15,0	15,0	23,0	24,0
Na-Perborat	-	5,0	6,0	-	-	5,0	-	-	-
Na-Percarbonat	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-
TAED	0,4	0,6	0,8	1,0	0,8	0,6	0,4	0,5	0,6
Enzymgranulat									

Tabelle 2

Fortsetzung Tabelle 2

Bestandteil	B e i s p i e l										
	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
Talgalkoholsulfat	-	-	-	-	3,5	2,6	-	-	-	-	-
Talgalkohol-EO-sulfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cocosalkohol-EO-sulfat	-	-	-	-	-	2,8	-	-	-	-	-
Alkansulfonat	-	3,5	4,5	4,0	-	-	7,0	-	-	-	-
$\alpha$ -Olefin-sulfonat	6,0	6,5	-	3,7	-	-	-	-	-	3,5	3,5
Talgfettsäure- $\alpha$ -sulfomethyl-ester	-	-	3,0	-	3,0	-	-	4,0	2,5		
Dodecylbenzolsulfonat	3,0	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-
Talgseife	1,5	1,4	1,7	1,6	1,8	1,2	1,1	1,3	1,6		
Talgalkohol + 14 EO	0,5	2,0	1,5	1,2	1,6	1,4	-	1,0	0,8		
Talgalkohol + 5 EO	1,0	3,5	2,5	3,0	3,3	3,7	0,4	2,0	1,9		
Talgfettsäuremonoethanolamid	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-
Talgfettsäurediethanolamid	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-Alumosilikat	34,0	37,0	36,0	30,0	32,0	31,0	33,5	37,5	34,5		
Hydroxyethandiphosphonat (Na)	1,1	0,8	1,3	1,1	2,0	1,9	1,4	1,0	1,2		
Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub> = 1 : 3,3	3,6	3,9	3,4	3,3	2,6	2,8	3,0	3,5	4,0		
Mg-Silikat	0,9	1,4	1,5	1,9	2,0	2,2	1,0	1,3	1,5		
EDTA (Na)	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2		
CMC (Na)	0,9	1,4	1,6	1,8	0,7	1,9	2,0	0,6	0,9		
MHPC (Na)	0,5	-	-	-	0,4	-	-	0,3	0,5		



0036162

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Patentanmeldung D 6089 EP - 24 -

Bestandteil	B e i s p i e l								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fettsäureamid opt. Aufheller	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Pulverkomponente (E)	1,0 (f)	1,0 (c)	0,8 (d)	1,0 (c)	0,8 (d)	1,5 (f)	0,8 (c)	0,5 (f)	0,8 (e)
	18,0	-	-	16,0	17,0	18,0	-	-	21,0
Na-Perborat	-	19,0	18,0	-	-	-	17,0	19,0	4,0
Na-Percarbonat	6,0	-	-	-	5,0	-	-	-	-
TAED	0,5	0,6	-	0,5	-	0,7	1,0	0,6	0,7
Enzymgranulat									

"Phosphatarmes, schaumreguliertes Waschmittel"P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Aus mehreren pulverförmigen bis körnigen Pulverkomponenten bestehendes phosphatarmes, schaumreguliertes Waschmittel mit einem Gehalt an
- 10 (A) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines wasserunlöslichen, feinteiligen, gebundenes Wasser enthaltenen Alkali-alumosilikats der Formel  $0,7 \text{ bis } 1,5 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 4,0 \text{ SiO}_2$  (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz = AS), das ein Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g AS besitzt, wobei in der Formel Me für Na oder K steht,
- 15 (B) 0,1 bis 3 Gewichtsprozent eines wasserlöslichen Komplexbildners aus der Gruppe der substituierten Phosphonsäuren und ihrer Salze,
- (C) 3 bis 12 Gewichtsprozent aus anionischen Tensiden,
- 20 (D) 1 bis 15 Gewichtsprozent nichtionischem Tensid, wobei die Gesamtmenge an anionischem Tensid (C) und nichtionischem Tensid (D) 5 bis 18 Gewichtsprozent beträgt, und
- (E) 0,5 bis 10 Gewichtsprozent eines schaumregulierenden Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente
- 25 (E) aus einer tensidfreien körnigen Trägersubstanz (E1) und einem daran adsorbierten kieselsäurehaltigen Polysiloxan-Entschäumer (E2) besteht, wobei die Trägersubstanz (E1) aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Polymerphosphate, Silikate, Carbonate und Sulfate des Natriums besteht und durch
- 30 Sprühtrocknung einer wäßrigen, 50 bis 70 Gewichtsprozent der wasserfreien Salze enthaltenden Aufschlämmung der Verbindungen unter Anwendung  $120^\circ$  bis  $300^\circ \text{C}$  heißer Gase erhalten wurde und auf 85 bis
- 35 98 Gewichtsteile Trägersubstanz (E1) 15 bis 2 Gewichtsteile Polysiloxan-Entschäumer (E2) entfällt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz (E1) zu 3 bis 75 Gewichtsprozent (bezogen auf wasserfreies Salz) aus einem Natriumsilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$  bis  $1 : 3$  besteht.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz (E1), bezogen auf wasserfreies Salz, aus 7 bis 12 Gewichtsprozent Natriumsilikat, 88 bis 93 Gewichtsprozent Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat im Gewichtsverhältnis  $10 : 1$  bis  $1 : 10$  besteht.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polysiloxan-Entschäumer (E2) aus einem Gemisch aus feinteiliger Kieselsäure im Gewichtsverhältnis  $100 : 1$  bis  $6 : 1$  besteht.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polysiloxan-Entschäumer (E2) aus einem Gemisch aus Polydimethylsiloxan und silanierter Kieselsäure besteht.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Polysiloxan-Entschäumer (E2) 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent beträgt.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Polysiloxan-Entschäumer (E2) 0,02 bis 0,2 Gewichtsprozent beträgt.
8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) aus Hydroxyethandiphosphonsäure oder ihrem Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalz in Anteilen von 0,2 bis 2 Gewichtsprozent beträgt.

9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente (C) zu 50 bis 100 Gewichtsprozent aus  
mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der 10 bis  
20 C-Atome in überwiegend linearen Kohlenwasserstoff-  
5 rest aufweisenden Alkansulfonate, Olefinsulfonate,  
 $\alpha$ -Sulfofettsäureesteralkylester (mit 1 bis 3 C-Atomen  
im Alkylrest), Alkoholsulfate und 1 bis 3 Ethylenglykol-  
ethergruppen aufweisenden Alkylglykoethersulfate, zu  
0 bis 50 Prozent aus linearem Alkylbenzolsulfonat mit  
10 9 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe und zu 0 bis 25  
Gewichtsprozent aus Seife mit 12 bis 22 C-Atomen besteht.

10. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Komponente (D) aus mindestens einer Verbindung  
15 aus der Klasse der Fettsäuremonoalkanolamide und Fett-  
säuredialkanolamide mit 12 bis 20 C-Atomen im Fettsäure-  
rest und 2 bis 3 C-Atomen in jedem der Alkanolreste, so-  
wie der 2 bis 20 Ethylenglykoethergruppen und 12 bis 20  
C-Atome im Kohlenwasserstoffrest aufweisenden Alkohol-  
20 polyglykoether besteht.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0036162

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1716.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P,X	DE - A1 - 2 900 063 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 3, 5, 10; Seite 7, Absatz 1; Seite 8, Absatz 3; Seite 10, Absatz 2; Seite 11, Absatz 2; Seite 16, Beispiel *	1,4,5, 8-10	C 11 D 3/12 C 11 D 3/08 C 11 D 3/00 C 11 D 1/83
	--		
	DE - A1 - 2 338 468 (PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER) * Ansprüche 1, 3, 5 bis 8, 14, 18, 19 *	1,3,5, 6,7,9, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	--		
A	GB - A - 1 450 580 (DOW CORNING LTD.)		C 11 D 1/00 C 11 D 3/00
	--		
A	DD - A - 1 37 447 (K.H. BERGK et al.)		C 11 D 17/00
	--		
A	US - A - 4 136 045 (T.W. GAULT et al.)		
	--		
A	DE - A1 - 2 544 035 (HENKEL & CIE GMBH)		
	----		
			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 Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	30-04-1981	SCHULTZE	