



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101716.9

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/12**

(22) Anmeldetag: 09.03.81

C 11 D 3/08, C 11 D 3/00
C 11 D 1/83

(30) Priorität: 17.03.80 DE 3010192

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

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

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

(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 Me₂O:Al₂O₃, 1,3-4,0 SiO₂ (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, Sulfotetraesteralkylestern, Alkoholsulfaten und/oder Alkylglykolethersulfaten mit 1-3 EO-Gruppen bestehen, zu 0-50 Gew.-% aus linearem Alkylbenzolsulfonat (C₉₋₁₄) und zu 0-25 Gew.% aus Seife (C₁₂₋₂₂);
 - 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 (E₁) aus der

Gruppe der Polymerphosphate, Silikate, Carbonate und Sulfate des Natriums und einem daran adsorbierten kieselsäurehaltigen Polysiloxan-Entschäumer (E₂), 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

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 besondcrs gut abbaubaren linearen aliphatischen Restenersetzen, nimmt die Schaumbildung zumeist erheblich zu, so daß derartige Waschmittel ohne Mitverwendung hochwirk-
15 samer Schauminhibitoren nicht mehr in neuzeitlichen Waschautomaten eingesetzt werden können. Als besonders geeignete Schauminhibitoren haben sich die bekannten
20 "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 Wasch-
25 mittelslurry 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
30 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
35 beispielsweise in der DE-AS 23 38 468 vorgeschlagen, daß

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, schaumregulierendes Waschmittel mit einem Gehalt an

(A) 20 bis 50 Gewichtsprozent eines wasserunlöslichen, feinteiligen, gebundenes Wasser enthaltenen Alkalialumosilikats 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 10 200 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 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 15 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 Polysiloxan-Entschäumer (E2) besteht, wobei die 25 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 Gewichtsprozent der wasserfreien Salze enthaltenden Aufschämmung der Verbindungen unter Anwendung 120° bis 300 °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, Natriumsilicate 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 10 einer wäßrigen Aufschlammung versprüht, die 50 bis 70 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 15 Gleichstrom oder vorzugsweise Gegenstrom erhitzten Gase, insbesondere Luft oder mit Luft vermischt Verbrennungsgasen, getrocknet werden. Die Eintrittstemperatur der Trockenluft beträgt 120° bis 300°C , vorzugsweise 150° bis 250°C , die Austrittstemperatur im allgemeinen bei 75° 20 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 $1 : 2$ 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	"	Na_2SO_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 Kiesel-

5 säure 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-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 (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 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(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 Kiesel säure, zum Beispiel Aerosil, eingesetzt, wobei auch silanierte Kiesel säure verwendet werden kann, die durch Umsetzung hydroxylgruppenhaltiger Kiesel säure mit Chlor silanen erhältlich ist. Das Gewichtsverhältnis von Poly siloxan zu Kiesel säure 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, daß das Polysiloxan-Kieselsäuregemisch (E2) schnell und vollständig aufgenommen wird. Die Porenstruktur des Trägerkorns führt zu einem optimalen Verteilungszustand des Schaumämpfers.

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 Beispiel bei der Verwendung anderer Trägersubstanzen (zum Beispiel Tone, Kieselgur) zu beobachten ist, führt zu einem weitgehenden Wirkungsverlust.
- 10 2. Das Korn ist freifließend und fettet nicht, das heißt, das Polysiloxan kriecht nicht auf andere Pulverbestandteile über und schlägt nicht durch die Kartonverpackungen.
- 15 3. Das vom Trägerkorn adsorbierte Polysiloxan ist gegen Wechselwirkungen mit anderen Waschmittelbestandteilen, insbesondere Alkalien und Tensiden, weitgehend geschützt. Auch ohne zusätzliche und mit entsprechendem Aufwand aufzubringende Hüllschicht tritt kein Wirkungsverlust bei der Lagerung ein.
- 20 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.
- 25 5. Beim Auflösen in der Waschlauge bildet sich ein günstiger Verteilungszustand des Polysiloxan-Schaumämpfers aus, der so beschaffen ist, daß einerseits bereits mit geringen Mengen eine wirksame Schaumämpfung erzielt wird, andererseits sich keine die Vergrauung der Wäsche fördernde und 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 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 sind. 10 15

Das erfindungsgemäße Waschmittel besteht aus mindestens einer weiteren Pulverkomponente, die zweckmäßigerweise ebenfalls eine Korngröße von 0,05 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 1,6 mm aufweist. Sie enthält die unter 20 (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 Heißsprühgetrocknung nicht beständig sind.

30 Als kationenaustauschende Alkalialumosilikate (Bestandteil A) eignen sich besonders synthetisch hergestellte kristalline Verbindungen, die im allgemeinen Teilchengrößen unterhalb von 50μ , im wesentlichen unterhalb von 35 40μ 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 $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$, 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 30μ und zu wenigstens 80 % im Bereich von 8 bis $0,01\mu$ liegt und der mittlere Teilchendurchmesser 3 bis 6μ beträgt.

15

Beispiele für weitere geeignete Natriumalumosilikate der Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,35 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ 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°C ein Calciumbindevermögen von 100 bis 165 mg CaO/g und ein Magnesiumbindevermögen von 50 bis 110 mg 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 /11

Zu den unter (B) aufgeführten wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Alkan-di- und -triphosphonsäuren, die auch heterocyclisch substituierte Verbindungen mitumfaßt - gehören solche Alkan-di- 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 Aminotri-methylentriphosphonsäure 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 α -Sulfofettsäurealkylester, wie sie durch Sulfonieren von gesättigten Fettsäureestern einwertiger 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisender Alkohole mit SO_3 gewonnen werden können. Als Sulfattenside kommen primäre Alkylsulfate beziehungsweise Fettalkoholsulfate sowie Alkyl- beziehungsweise Fettalkoholglykolethersulfate mit 1 bis 3 Ethylenglykolethergruppen in Frage, die sich von Alkoholen natürlichen Ursprungs oder auf synthetischem Wege hergestellten, 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,
 α -Olefinsulfonate mit durchschnittlich 14 bis 18

- 5 C-Atomen,
 α -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 Ethylenglykolethergruppen,
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
Sulfovetsäureester 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
einzelne 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 Ethylenglykolethergruppen. Geeignete Alkohole, von denen sich die vorliegenden Ethoxy-

- 5 lierungsprodukte ableiten, sind insbesondere solche natürlichen Ursprungs, wie Cocos- oder Talgfettalkohole beziehungsweise Oleylalkohol, ferner auch Oxoalkohole oder durch Ethylenpolymerisation gewonnene Synthesealkohole.

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 Mono- beziehungsweise Dipropanol- beziehungsweise -isopropanol- aminen ableiten. Obwohl diese Verbindungsklasse bekanntlich in Verbindung mit Sulfat- und Sulfonattensiden die Schaumbildungsrate und Schaumstabilität stark erhöht,

- 20 kommt es bei Anwesenheit der schaumregulierenden Komponente (E) in Waschmaschinen nicht zum Überschäumen. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Ethoxylie- rungsprodukte von sekundären Alkoholen, vicinalen Diolen

- 25 und Aminoalkoholen mit jeweils 12 bis 18 Kohlenstoff- atomen, wobei die Zahl der Glykolethergruppen 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 Propylen- oxid 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, aktivierend wirkende Stoffe sowie Farbstoffe, ferner Zusätze, welche die Versprühbarkeit verbessern, zum Beispiel Alkalalisalze der Toluol-, Xylo- oder Cumolsulfonsäure.

Geeignete Waschalkalien sind Alkalicarbonate, -bicarbonate, -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 Cellulosesemischether, 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 Alkalalisalze 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 Morphinogruppe 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)-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-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 5 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 Diphenylstyrole anwesend sein. Beispiele hierfür sind das 4,4'-Bis-(2-sulfostyryl)-biphenyl und das 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-biphenyl als Dinatriumsalze. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Eine gegebenenfalls anwesende weitere Pulverkomponente 15 enthält vorzugsweise Perverbindungen, beispielsweise Natriumpercarbonat, insbesondere jedoch Natriumperborat-tetrahydrat.

Weiterhin können noch zusätzliche Pulverkomponenten an- 20 wesend 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 Hülsubstanz 25 überzogen sein.

Die Vereinigung der verschiedenen Pulverkomponenten erfolgt durch Vermischen in üblichen Mischvorrichtungen, die vorzugsweise kontinuierlich bzw. nach dem Freifallprinzip 30 arbeiten. Vor oder während des Mischprozesses können auch noch weitere Bestandteile, z.B. Duftstoffe eingebracht bzw. auf eine der Pulverkomponenten oder das Pulvergemisch

aufgesprührt werden. Schließlich kann auch das Natriumperborat - 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°-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 Schaumverhalten 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 andererseits bei der Anwendung der Mittel keine Vergrauung der Gewebe beziehungsweise keine Beaufschlagung der Waschmaschinenteile 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 Aufschlämungen der 5 in Tabelle 1 aufgeführten Salzgemische sprühgetrocknet (Angaben in Gewichtsprozent wasserfreies Salz). Das Ver- sprühen erfolgte in einem Sprühturm, der mit 3 Sprüh- düsen ausgestattet war und in dem die auf 240 °C er- hitzte Trockenluft im Gegenstrom geführt wurde. Die durch 10 Siebanalyse bestimmte Korngrößenverteilung der Sprühpro- dakte ist ebenfalls in Tabelle 1 angeführt. Kornanteile über 1,6 mm Durchmesser wurden vor der Weiterverarbeitung ausgesiebt.

15 Die Sprühprodukte (Temperatur 20 °C) wurden in einem Trommelmischer mit schrittweise mit einem auf 50 °C erwärmt homogenen Gemisch aus 10 Gewichtsteilen Poly- dimethylsiloxan und 1 Gewichtsteil silanierter Kiesel- säure vermischt. Die Viskosität des Polysiloxan-Kiesel- 20 säuregemisches betrug 1300 cP bei 20 °C und 750 cP bei 50 °C. Bei den Beispielen a, b, d und e kamen 5 Gewichts- teile Polysiloxan-Kieselsäuregemisch auf 95 Gewichtsteile Trägersubstanz zur Anwendung. Im Beispiel c betrug dieses 25 Verhältnis 10 zu 90 und im Beispiel f (0,2 Gewichts- prozent Polysiloxan enthaltendes Sprühprodukt) 4,8 zu 95,2 Gewichtsteile. Nach einer Mischzeit von insgesamt 5 Minuten war das Polysiloxan-Kieselsäuregemisch voll- ständig von der Trägersubstanz aufgenommen. Die imprä- gnierten Granulate erwiesen sich als trocken, schütt- 30 fähig, nichtklebend und nichtfettend. Ihr Litergewicht lag zwischen 560 und 590 g/l.

Die Mengenangaben in Tabelle 1 sind Gewichtsprozente.

Tabelle 1

	Bestandteile	a	b	c	d	e	f
		Trägersubstanz (E1)					
5	Na ₅ P ₃ O ₁₀	70,0	-	40,0	31,4	33,0	33,0
	Na ₂ SO ₄	-	83,0	35,0	47,8	45,0	44,8
	Na ₂ O · 2 SiO ₂	10,2	12,0	13,0	10,4	11,0	11,0
	H ₂ O	13,8	5,0	12,0	10,4	11,0	11,0
10	Polysiloxan (im Sprühansatz)	-	-	-	-	-	0,2
	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
15	>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
		Granulat (E)					
20	Anteil (E1)	95,0	95,0	90,0	95,0	95,0	95,2
	Anteil (E2) (Polysiloxan + SiO ₂)	5,0	5,0	10,0	5,0	5,0	4,8

Die Granulate wurden mit einem sprühgetrockneten Waschmittel, Perverbindungen, Bleichaktivatoren und enzymhaltigen Granulaten trocken vermischt. Die Enzymgranulate waren durch Versprühen (Verprillen) eines Gemisches aus 25 Gewichtsprozent proteolytischem Enzym, 60 Gewichtsprozent eines mit 80 Mol Ethylenoxid umgesetzten Talgfettalkohols und 15 Gewichtsprozent Natriumsulfat entsprechend den Angaben der US-PS 3 801 463 hergestellt worden. Die Zusammensetzung der Waschmittel ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Die Bestandteile "Talgalkoholsulfat" 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	= Tetraacetylenthylendiamin
Fettsäureazmid	= das Kondensationsprodukt aus 1 Mol hydriertem Talg und 1 Mol Hydroxyethylenthylendiamin.

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°C : 170 mg CaO/g (nach der in der DE-OS 15 24 12 837 angegebenen Bestimmungsmethode); Teilchengrößenbereich 15 bis 1μ , mittlerer Teilchendurchmesser (Coulter- Counter, Volumenverteilung): $4,8\mu$.

- Soweit nicht anders angeführt, kamen alle anionischen 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° bis 20° dH im Temperaturbereich zwischen 20° und 96°C nicht zum Überschäumen. Sowohl hinsichtlich der Primärwaschkraft (Weißgrad) als auch des Sekundärwaschvermögens (Vergrauung, Gewebeinkrustation, Aschegehalt der Faser nach 50 Wäschen) erwiesen sich die Waschmittel einem phosphatreichen Schwerwaschmittel als gleichwertig.

Bestandteil	Beispiel 1								
	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	-
α -Olefinsulfonat	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-
Talgfettsäure- α -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
$Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,3$	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	1,5
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	1	2	Beispiel 1	4	5	6	7	8	9
Fettsäureamid	-	-	3,0	-	5,0	-	-	-	-
opt. Aufheller	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)
Na-Perborat	20,0	15,0	17,0	22,0	20,0	15,0	15,0	23,0	24,0
Na-Percarbonat	-	5,0	6,0	-	-	5,0	-	-	-
T A E D	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-
Enzymgranulat	0,4	0,6	0,8	1,0	0,8	0,6	0,4	0,5	0,6

Tabelle 2

Fortsetzung Tabelle 2

Bestandteil	B e i s p i e l 1							
	10	11	12	13	14	15	16	17
Talgalkoholsulfat	-	-	-	-	3,5	2,6	-	-
Talgalkohol-EO-sulfat	-	-	-	-	-	-	-	-
Cocosalkohol-EO-sulfat	-	-	-	-	2,8	-	-	-
Alkansulfonat	-	3,5	4,5	4,0	-	7,0	-	-
α -Olefinsulfonat	6,0	6,5	-	3,7	-	-	-	3,5
Talgfettsäure- α -sulfomethyl-ester	-	-	3,0	-	3,0	-	-	4,0
Dodecylbenzolsulfonat	3,0	-	-	-	-	-	-	3,0
Talgseife	1,5	1,4	1,7	1,6	1,8	1,2	1,1	1,3
Talgalkohol + 14 EO	0,5	2,0	1,5	1,2	1,6	1,4	-	1,0
Talgalkohol + 5 EO	1,0	3,5	2,5	3,0	3,3	3,7	0,4	2,0
Talgfettsäuremonoethanolamid	-	-	-	2,5	-	-	-	-
Talgfettsäurediethanolamid	2,0	-	-	-	-	-	-	-
Na-Alumosilikat	34,0	37,0	36,0	30,0	32,0	31,0	33,5	37,5
Hydroxyethylphosphonat (Na)	1,1	0,8	1,3	1,1	2,0	1,9	1,4	1,0
$Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,3$	3,6	3,9	3,4	3,3	2,6	2,8	3,0	3,5
Mg-Silikat	0,9	1,4	1,5	1,9	2,0	2,2	1,0	1,3
EDTA (Na)	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
CMC (Na)	0,9	1,4	1,6	1,8	0,7	1,9	2,0	0,6
MHPC (Na)	0,5	-	-	0,4	-	0,4	-	0,3

	B e i s p i e l								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fettsäureamid	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-
opt. Aufheller	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)
Na-Perborat	18,0	-	-	16,0	17,0	18,0	-	-	21,0
Na-Percarbonat	-	19,0	18,0	-	-	-	17,0	19,0	4,0
TAED	6,0	-	-	-	5,0	-	-	-	-
Enzymgranulat	0,5	0,6	-	0,5	-	0,7	1,0	0,6	0,7

"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
- (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,
- 10 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,
- (D) 1 bis 15 Gewichtsprozent nichtionischem Tensid, wo-
20 bei 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, Carbo-
- 30 bonate und Sulfate des Natriums besteht und durch Sprühtrocknung einer wäßrigen, 50 bis 70 Gewichtsprozent der wasserfreien Salze enthaltenden Auf-schlämung der Verbindungen unter Anwendung 120° bis 300 °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 $1 : 3$
- 5 besteht.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägersubstanz (E1), bezogen auf wasserfreies Salz, aus 7 bis 12 Gewichtsprozent Natriumsilikat,
- 10 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
- 15 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
- 20 aus Polydimethylsiloxan und silanierter Kieselsäure besteht.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein Gehalt an Polysiloxan-Entschäumer (E2) 0,01
- 25 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.
- 30
8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) aus Hydroxyethandiphosphonsäure oder ihrem Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calcium-salz 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-
rest aufweisenden Alkansulfonate, Olefinsulfonate,
 α -Sulfofettsäureesteralkylester (mit 1 bis 3 C-Atomen
im Alkylrest), Alkoholsulfate und 1 bis 3 Ethylenglykol-
ethergruppen aufweisenden Alkylglykolethersulfate, zu
0 bis 50 Prozent aus linearem Alkylbenzolsulfonat mit
9 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe und zu 0 bis 25
Gewichtsprozent aus Seife mit 12 bis 22 C-Atmen besteht.
10. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente (D) aus mindestens einer Verbindung
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 Ethylenglykolethergruppen und 12 bis 20
C-Atome im Kohlenwasserstoffrest aufweisenden Alkohol-
polyglykolether besteht.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 81 10 1716.9

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