

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **82106222.1**

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/00, C 11 D 17/00,**
B 01 D 19/04

⑳ Anmeldetag: **12.07.82**

③① Priorität: **20.07.81 DE 3128631**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **26.01.83**
Patentblatt 83/4

⑦② Erfinder: **Reuter, Herbert, Dr., Gerresheimer**
Strasse 276, D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **Saran, Herbert, Dr., Am Nettchesfeld 32,**
D-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder: **Witthaus, Martin, Dr., Burgmüller-Strasse 7,**
D-4000 Düsseldorf (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑥④ **Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, Silikone enthaltenden Waschmittels.**

⑥⑦ Bei der Herstellung eines sprühgetrockneten, ein Silikon-Kieselsäuregemisch als Entschäumer enthaltenden Waschmittels wird zwecks Vermeidung eines Verlustes an Entschäumerwirkung der wäßrige, silikonfreie Waschmittelsatz (A) im Bereich der Sprühdüse bzw. in der zur Sprühdüse führenden Druckleitung mit einer wäßrigen Dispersion (B) vereinigt, die den in einer Teilchengröße von 0,5–40 µm vorliegenden, flüssigen Entschäumer sowie ein filmbildendes, in Wasser lösliches bzw. quellbares, zur Bildung von Mikrokapseln geeignetes Polymer, vorzugsweise einen Celluloseether, enthält. Die Mikrokapseln bilden sich beim Vereinigen des Ansatzes (A) mit der Dispersion (B) im Augenblick des Versprühens oder auch in der Dispersion selbst, falls dieser vor dem Versprühen Elektrolytsalze zugesetzt werden.

EP 0 070 491 A1

4000 Düsseldorf, den 16. Juli 1981
Henkelstraße 67

0070491
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/St

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

D 6198 EP

"Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, Silikon-
enthaltenden Waschmittels"

Waschmittel mit einem Gehalt an schaumdämpfend wirkenden
5 Silikonen sind bekannt, so z.B. aus der DE-OS 20 50 768
und der DE-OS 23 38 468. Es handelt sich bei diesen Silikon-
en um Organopolysiloxane, wie Alkyl- und Arylpolysilo-
xane, insbesondere Dimethylpolysiloxan, ferner deren
Co- und Blockpolymeren mit Polyalkylenoxiden sowie ihre
10 Acylierungsprodukte mit längerkettigen Carbonsäuren. Üb-
licherweise enthalten die als Schaumdämpfer eingesetzten
Silikone 0,2 bis 10 Gew.-% an hochdisperser Kieselsäure
bzw. hochdisperses Aluminiumoxid, wobei die hochdisperse
Kieselsäure beispielsweise durch thermische Zersetzung
15 von Siliciumtetrachlorid oder durch Fällung aus Silikat-
lösungen gewonnen und durch Einwirkung siliciumorgani-
scher Verbindungen hydrophobiert sein kann.

Normalerweise reichen bereits Mengen an 0,1 Gew.-% an Si-
20 likonen aus, um Waschmittel üblicher Zusammensetzung für
die Anwendung in Haushalts-Trommelwaschmaschinen schaum-
sicher zu machen. Es bereitet jedoch technisch erhebliche
Schwierigkeiten, derartig geringe Mengen homogen in einem
Waschpulver zu verteilen. Wird das Silikon in dem zur
25 Heißsprühtrocknung bestimmten wäßrigen Ansatz (Slurry)
dispergiert, so geht ein wesentlicher Teil der Wirkung
bereits bei der anschließenden Sprühtrocknung verloren,
so daß man gezwungen ist, die zwei- bis vierfache Menge

...

an dem verhältnismäßig aufwendigen Silikon einzusetzen. Es ist deshalb wiederholt vorgeschlagen worden, die Silikone auf feste Träger, z.B. Buildersalze oder Perverbindungen aufzumischen bzw. in ein Trägermaterial einzubetten und das erhaltene körnige Vorgemisch mit der Hauptmenge des Waschmittels, beispielsweise einem sprühgetrockneten Hohlkugelpulver, zu vermischen. Hierzu sind jedoch mehrere gewichtskontrollierte Mischvorgänge erforderlich, was den Aufwand erheblich erhöht. Nachteilig ist ferner, daß es bei dem zusätzlichen Mischprozeß zu einer teilweisen Zerstörung der Hohlkugelstrukturen und erhöhter Staubbildung kommen kann.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, die schaumdämpfenden Silikone über eine gesonderte, in den Sprühturm führende Sprühdüse zu zerstäuben und auf diese Weise eine gleichmäßige Verteilung des Schaumdämpfungsmittels zu erzielen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bekannten Organopolysiloxane sich aufgrund ihrer besonderen oberflächenaktiven Eigenschaften nur unter großen Schwierigkeiten zu Tröpfchen hinreichender Kleinheit verdüsen lassen. Vielmehr bilden sich meist größere Tropfen, was zu einer weitgehend inhomogenen Verteilung und mangelnder Schaumsicherheit des Waschmittels führt. Außerdem treten die Silikone in unmittelbarem Kontakt mit den Waschmittelbestandteilen, insbesondere den Tensiden, wodurch die Wirkung der Schaumdämpfer während der nachfolgenden Lagerung der Waschmittel wieder zum Teil zurückgeht.

...

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die vorstehend
geschilderten Nachteile. Gegenstand der Erfindung ist ein
Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, sili-
konhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines wäßri-
5 gen Ansatzes mit einem Gehalt an (A) üblichen Tensiden,
Gerüstsalzen und sonstigen, unter den Bedingungen der
Sprühtrocknung beständigen Waschmittelbestandteilen und
(B) schaumdämpfend wirkenden Silikonen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man einen die Komponenten (A) enthaltenden
10 wäßrigen Ansatz und eine getrennt davon hergestellte
wäßrige Dispersion, welche die Silikone (B) in einer
Teilchengröße von 0,5 - 40 µm sowie ein wasserlösliches
bzw. in Wasser quellbares, filmbildendes Polymeres in
einer zur Bildung von Mikrokapseln ausreichenden Menge
15 enthält, gemeinsam versprüht.

Zu den im wäßrigen Ansatz enthaltenen Bestandteilen (A)
zählen übliche Tenside, die anionisch, nichtionisch,
zwitterionisch oder auch kationischer Natur sein können.
20 Geeignete anionische Tenside sind Seifen, insbesondere
gesättigte oder einfach ungesättigte Natriumfettsäuresei-
fen mit 12 bis 22 C-Atomen, Sulfonate, wie Alkylbenzol-
sulfonate, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat,
ferner Alkansulfonate, Olefinsulfonate, α -Sulfofettsäu-
25 ren, Alkylsulfosuccinate und Alkylethersulfonate sowie
Sulfate, wie Alkylsulfate, insbesondere Fettalkoholsulfa-
te und Fettalkoholglykolethersulfate. Tenside mit alipha-
tischen Resten sind üblicherweise geradkettig oder me-
thylverzweigt (Oxo-Reste), enthalten 10 bis 20 C-Atome
30 und liegen als Salze des Natriums, Kaliums, Ammoniums

...

oder organischer Ammoniumbasen vor. Übliche nichtionische Tenside sind insbesondere Alkyl- bzw. Alkenylpolyethylen-glykolether mit geradkettigen und/oder methylverzweigten C_{10} - C_{20} -Resten und 3 bis 30 Glykolethergruppen, ferner 5 Glykoletherderivate mit gleicher Anzahl von C-Atomen und Glykolethergruppen, die sich von Alkylphenolen, Alkylamin-
nen, Thioalkoholen, Fettsäuren und Fettsäureamiden ablei-
ten sowie unter der Bezeichnung "Pluronic" bekannte
Blockpolymere des Ethylen- und Propylenoxids. Gemische
10 verschiedener anionischer und/oder nichtionischer Tenside
können ebenfalls vorliegen.

Zu den Bestandteilen (A) zählen übliche Gerüstsalze
(Buildersalze), wie Polymerphosphate, insbesondere Natri-
15 umtripolyphosphat, Natriumsilikat der Zusammensetzung
 $Na_2O : SiO_2$, wie 1 : 1 - 1 : 3,5, Natriumcarbonat sowie
insbesondere wasserunlösliche, feinkristalline oder amor-
phe Alkalialuminiumsilikate der Formel $(Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot$
 $(SiO_2)_y$ mit $x = 0,7 - 1,5$, $y = 1,3 - 4$, die gebundenes
20 Wasser enthalten und ein Calciumbindevermögen von minde-
stens 50 mg CaO/g Aktivsubstanz aufweisen.

Zu den Gerüstsalzen zählen weiter die bekannten Seque-
strierungsmittel, wie Aminopolycarbonsäuren, Polyphos-
25 phonsäuren, die ggf. Hydroxyalkyl- oder Aminogruppen auf-
weisen, Polycarbonsäuren, Ethercarbonsäuren, Hydroxycar-
bonsäuren und polymere, ggf. Hydroxyl-, Ether- oder Oxo-
Gruppen aufweisende Carbonsäuren, die als Salze des Na,
K, Ammoniums oder organischer Ammoniumbasen vorliegen
30 können. Vertreter dieser Sequestrierungsmittel sind bei-
spielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiaminotetraes

...

sigsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiaminotetraphosphonsäure, 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure, Methylen-diphosphonsäure, Ethylen-diphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Geeignete Polycarbonsäuren sind Zitronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantetracarbonsäure sowie Carboxymethylethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wie 2,2'-Oxydibbernsteinsäure, Diglykolsäure, Triscarboxymethylglycerin und Biscarboxymethylglycerinsäure. Geeignete Vertreter polymerer Carbonsäuren sind solche mit einem Molekulargewicht von mindestens 350, 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 und Vinylmethylether, ferner die Hydroxy- bzw. Aldehydgruppen aufweisenden Polycarbonsäuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Umwandlung nach Canizzaro erhältlich sind.

Weitere der Substanzgruppe (A) zuzuordnende Bestandteile sind optische Aufheller, vergrauungsverhütende Stoffe, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose, Stabilisatoren, wie Magnesiumsilikat, Neutralsalze, wie Natriumsulfat, Pulververbesserer, wie Benzol-, Toluol-, Xylol- und Cumolsulfonat sowie Natriumsulfosuccinat, ferner Farbstoffe.

Es handelt sich demnach bei dem vorstehend genannten, der Komponente (A) zuzurechnenden Verbindungen um übliche,

...

unter den Bedingungen der Heißsprühtrocknung beständige
Waschmittelbestandteile, die in einem wäßrigen, noch
pump- und sprühfähigen Ansatz vermischt werden. Der Was-
sergehalt eines solchen Ansatzes beläuft sich, je nach
5 Zusammensetzung, im allgemeinen auf 50 - 25 Gew.-%. Der
wäßrige Ansatz wird üblicherweise vom Ansatzbehälter zu
einer Hochdruckpumpe gefördert und von dort über eine
Druckleitung (Steigleitung) zu den Sprühdüsen gepumpt,
von denen meist mehrere im Kopf des Sprühturms angebracht
10 und über eine Ringleitung miteinander verbunden sind. In
manchen Fällen wird der wäßrige Ansatz noch vor der Über-
führung in den Hochdruckteil in einer Unterdruckkammer
entgast.

15 Die Vereinigung des die Komponenten (A) enthaltenden
wäßrigen Ansatzes mit dem die Komponente (B) enthaltenden
wäßrigen Ansatz, der im folgenden näher beschrieben wird,
erfolgt vorzugsweise in einem Bereich, der die Sprühdüsen
selbst sowie die zu den Sprühdüsen führende Hochdrucklei-
20 tung umfaßt. Erfolgt die Vereinigung in den Sprühdüsen,
so bestehen diese aus Zweistoffdüsen mit jeweils getrenn-
ter Zuführung der beiden Teilströme. Mit gleichem Erfolg,
jedoch geringerem technischen Aufwand, kann die Zusammen-
führung der beiden Teilströme jedoch auch in der zu den
25 Sprühdüsen führenden Hochdruckleitung erfolgen, wobei die
in der Sprühtechnik üblichen Einstoffdüsen verwendet wer-
den können. In diesem Falle sollte die Vereinigung der
beiden Teilströme vorzugsweise nahe der Sprühdüse bzw.
kurz vor dem Verteilerring erfolgen, an den die kreisför-
30 mig angeordneten Sprühdüsen angeschlossen sind. Zusätz-

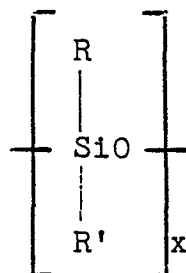
...

liche, ein Homogenisieren der beiden Teilströme fördernde Einbauten sind zu vermeiden, da hierdurch ein Wirkungsverlust eintreten könnte. Diese Arbeitsweise wird bevorzugt angewendet.

5

Der zweite, die Komponente (B) enthaltende wäßrige Ansatz, der ebenfalls sprühgetrocknet aber getrennt von dem die Komponenten (A) enthaltenden Ansatz hergestellt wird, enthält die schaumdämpfend wirkenden Silikone, bei denen es sich, wie eingangs ausgeführt, um Organopolysiloxane handelt, die im Gemisch mit hochdisperser ggf. silanierter (hydrophobierter) Kieselsäure bzw. hochdisperssem Aluminiumoxid vorliegen. Geeignete Silikone im Sinne der Erfindung sind solche, die aus Elementen der Formel

15



20

aufgebaut sind, in der R und R' unabhängig voneinander Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen oder Arylgruppen, z.B. Phenylgruppen bedeuten und x für Zahlen von etwa 20 bis etwa 2000 steht. Als Endgruppen kommen z.B. Alkyl- oder Hydroxylgruppen in Frage. Besonders geeignet sind Polydimethylsiloxane, die eine Viskosität von 20 cSt bis 1500 cSt/25 °C aufweisen. Die vorgenannten, bei Raumtemperatur flüssigen Organopolysiloxane können auch im Gemisch mit bekannten Polysiloxanharzen

...

vorliegen, die, wie z.B. in den US-PS 26 76 182, 26 78 893 oder 32 35 509 beschrieben, durch Umsetzung von Alkylsiloxanen mit Chlorsilanen oder SiO_2 erhältlich sind. Solche Gemische sind z.B. aus der DE-AS 16 19 859 5 bekannt. Weiterhin sind selbstemulgierende Organopolysiloxane brauchbar, die aus Blockpolymeren von Alkyl- bzw. Arylpolysiloxanen und Polyglykolethern bestehen und z.B. aus den DE-OS 23 45 335, 24 43 853, 25 18 053 und 25 34 250 bekannt sind.

10

Der die Silikondispersion enthaltende wäßrige Ansatz weist außerdem einen Gehalt an filmbildenden, in Wasser löslichen oder quellbaren Hochpolymeren in einer solchen Menge auf, die ausreicht, um Mikrokapseln zu bilden, in 15 welche die Silikone nach dem Sprühtrocknen im wesentlichen eingeschlossen sind. Das Gewichtsverhältnis von Silikon zu filmbildenden Polymeren beträgt vorzugsweise 10 : 1 bis 2 : 1 und insbesondere 6 : 1 bis 3 : 1. Der Gehalt des wäßrigen Ansatzes an Silikon kann 2 bis 25 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, betragen und der Gehalt an filmbildenden Polymeren 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

Als in Wasser lösliche bzw. quellbare, filmbildende Poly- 25 mere eignen sich insbesondere Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (z.B. als Natriumsalz) und Methylcellulose, ferner Hydroxyalkylcellulosen, wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Mischether, wie Methylhydroxypropylcellulose und Methylcarboxymethylcel-

...

lulose. Auch Gemische verschiedener Celluloseether können mit Vorteil verwendet werden.

Weitere brauchbare Hochpolymere sind lösliche bzw. depolymerisierte Stärke, Stärkeether, Stärkeester, ferner synthetische Polymere, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol bzw. teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polymaleinate sowie Copolymere, welche die Elemente der vorgenannten Polymeren enthalten. Auch Gemische der genannten Homo- und Copolymeren sind geeignet.

Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersion der Silikone geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man zunächst die Polymeren vollständig löst bzw. quellen läßt und anschließend die Silikone zusetzt. Mittels geeigneter mechanischer Misch-, Rühr- und Emulgiervorrichtungen wird dafür gesorgt, daß die Silikone eine Teilchen- bzw. Tröpfchengröße von 0,5 bis 40 µm, vorzugsweise von 1 bis 20 µm, aufweisen. Eine derartige Dispersion ist hinreichend stabil, so daß sie ohne nennenswerte Entmischung zur Sprühanlage gefördert und in der beschriebenen Weise zusammen mit dem waschmittelhaltigen Slurry versprüht werden kann.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können dem die Silikone und Hochpolymeren enthaltenden wäßrigen Ansatz nach Abschluß der Feindispersierung der Silikone noch wasserlösliche Elektrolytsalze zugesetzt werden. Da-

...

durch werden die Hochpolymeren ganz oder teilweise aus ihrer wäßrigen Lösung bzw. Aufquellung ausgefällt, so daß sich die Mikrokapseln bereits in dem wäßrigen Ansatz ausbilden. Der Gehalt der Suspension an Elektrolytsalzen

5 kann bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, betragen. Geeignete Elektrolytsalze sind z.B. die Chloride, Sulfate und Nitrate des Natriums, Kaliums und Magnesium sowie die Silikate, Phosphate, Pyrophosphate und Polymerphosphate, Acetat, Lactate und Citrate des Natriums und

10 Kaliums. Vorzugsweise werden Natriumsulfat und Natriumphosphate einschließlich der Polymerphosphate als Elektrolytsalze eingesetzt. Dispersionen, in denen die Silikone bereits eingekapselt sind, haben den Vorteil, daß sie längere Zeit bevorratet werden können. Aufgerahmte

15 Dispersionen können durch einfaches Rühren wieder homogenisiert werden. Wird auf die Anwendung von Elektrolytsalzen verzichtet, so bilden sich die Mikrokapseln im Augenblick des Zusammentreffens mit dem wäßrigen Ansatz, der die Komponenten (A) enthält.

20 Die Mengen der beiden Teilströme werden mittels Dosierungen so reguliert, daß das sprühgetrocknete Waschmittel bei Verlassen des Trocknungsturms 0,02 bis 0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 und insbesondere etwa 0,1 bis 0,15

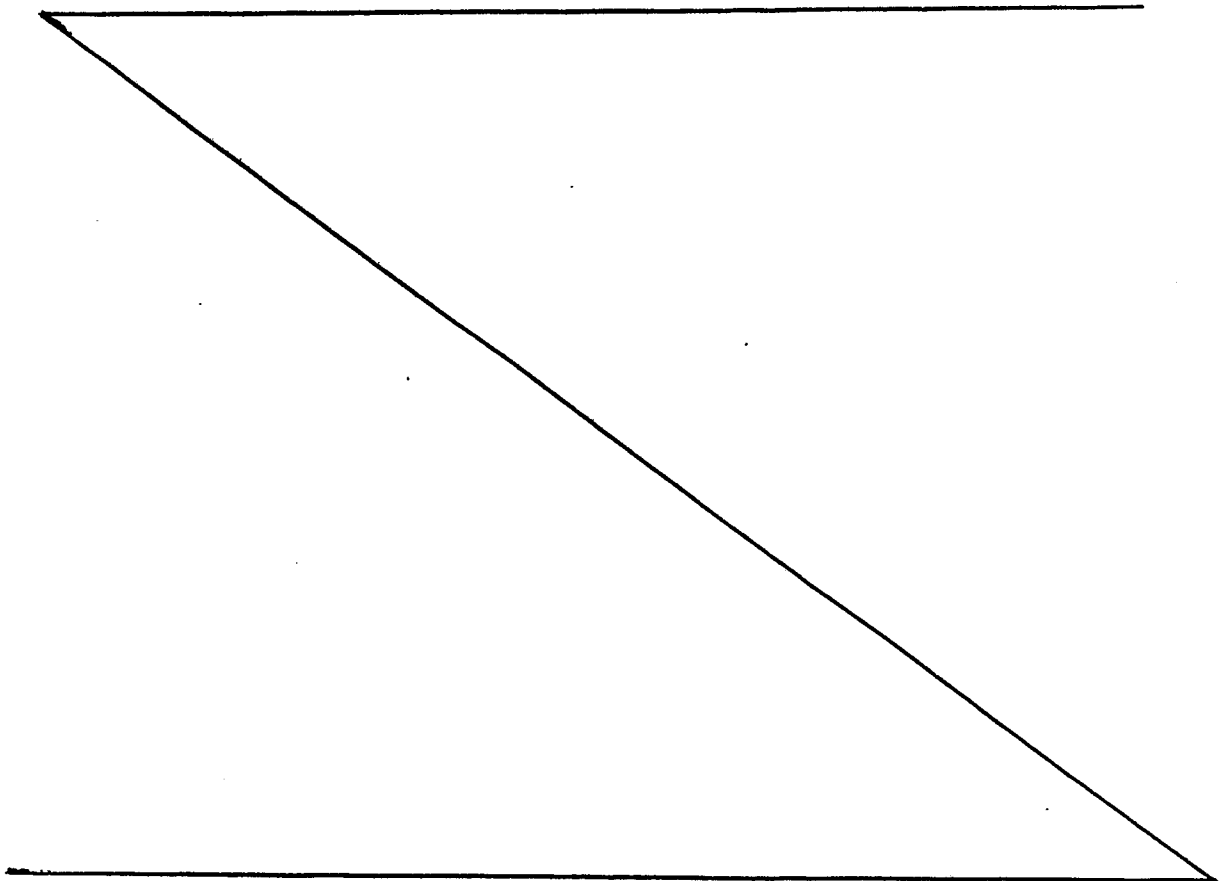
25 Gew.-% an Silikon enthält. Diese Mengen reichen für eine wirksame Schaumdämpfung in den meisten Fällen aus. Sie liegen deutlich unter den Silikonmengen, die erforderlich sind, wenn man die Schaumdepressoren unmittelbar in dem wäßrigen Ansatz dispergiert, der die Hauptmenge der

30 Waschmittelbestandteile (Komponenten A) enthält.

...

Es war in hohem Maße überraschend, daß es bei dem Vereinigen der beiden getrennt hergestellten Ansätze in der Hochdruckleitung bzw. in der Sprühdüse zur Ausbildung stabiler, eine Emulgierung der Silikone im Waschmittel-
5 slurry verhindernder Mikrokapseln kommt bzw. daß die vorgebildeten Mikrokapseln die extremen Scherbeanspruchungen sowie die hohen Trocknungstemperaturen, die üblicherweise in einem Trockenturm herrschen, weitgehend schadlos überstehen. Weiterhin hat sich überraschend gezeigt, daß die
10 Mittel bzw. die darin enthaltenen und mit den Waschmittelpartikeln innig verkitteten Mikrokapseln weitgehend lagerbeständig sind, so daß es während einer längeren Aufbewahrungszeit nicht zu einem nennenswerten Rückgang der schauminhibierenden Eigenschaften infolge Wechselwir-
15 kungen zwischen dem Silikon und den in den Waschmitteln vorliegenden Tensiden und Waschalkalien kommt.

...



BeispieleBeispiel 1

In einem 110 l fassenden Behälter wurden zunächst 2 kg
5 Methylcellulose und 1,7 kg Natrium-carboxymethylcellulose
in 85 kg Wasser von 20 °C unter Rühren (Propellerrührer)
gelöst. Nach 1 Stunde wurden 11,3 kg Silikonöl (Produkt
Y 6067 der UCC) innerhalb von 10 Minuten unter Rühren
verteilt. Die Feinemulgierung erfolgte in der Weise, daß
10 der Inhalt des Behälters mittels einer hochtourig laufen-
den Emulgiervorrichtung, die mit mehreren Rotor- und Sta-
torscheiben ausgerüstet war, über eine Rohrschleife umge-
pumpt wurde. Nach ca. 30 Minuten war ein stationärer Zu-
stand bei einer Tröpfchengröße von 1 - 20 µm erreicht.
15 Die Silikonölemulsion wurde nun über eine Hochdruckpumpe
geführt und bei einem Druck von 52 bar in die zu den
Sprühdüsen führende Druckleitung eingespeist und mit dem
Waschmittelslurry vereinigt. Die Einspeisung erfolgte un-
mittelbar vor dem Übergang der Steigleitung in die zu den
20 einzelnen Sprühdüsen (Einstoffdüsen) führende Ringlei-
tung.

Der Trockenturm wurde mit Luft von 230 °C Eingangstempe-
ratur und 87 °C Ausgangstemperatur beschickt, wobei die
25 Luft im Gegenstrom und Drall geführt wurde. Der Mengen-
durchfluß der wäßrigen Ansätze wurde so geregelt, daß
0,13 Gew.-% Silikonöl im sprühgetrockneten Turmpulver
vorlagen. Nach Aufmischen von zusätzlichem Natriumperbo-
rat sank der Gehalt des gebrauchsfertigen Waschpulvers an
30 Silikonöl auf 0,11 Gew.-%. Das fertige Waschmittel ent-

...

hielt als wesentliche Bestandteile ca. 15 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden, 25 Gew.-% an Natriumtripolyphosphat, 24 Gew.-% Natriumalumosilikat, 4,5 Gew.-% Natriumsilikat, 22 Gew.-% Natriumperborat sowie 5 4,5 Gew.-% an weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen, wie Vergrauungsinhibitoren, Sequestrierungsmitteln, optischen Aufhellern, Duftstoffen und Natriumsulfat.

Die Waschmittel wurden nach einwöchiger Lagerung auf ihr
10 Schaumverhalten in einer konventionellen Haushalts-Trommelwaschmaschine mit einem maximalen Fassungsvermögen von 5 kg Trockenwäsche bei einem Waschmitteleinsatz von 7,5 g/l und einer Füllung von 2 kg sauberem Baumwollgewebe im Temperaturbereich zwischen 30° und 95 °C geprüft.
15 Sowohl bei Verwendung von Weichwasser von 6° dH als auch von Hartwasser von 16° dH kam es zu keinem Zeitpunkt zu einer übermäßigen Schaumentwicklung oder einem Übersäumen kommen.

20 Zum Vergleich wurde ein Waschmittel herangezogen, bei dem das gleiche Silikonöl auf das nachträglich zum Turmpulver zugefügte Natriumperborat aufgemischt worden war, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt wurden, daß der Gehalt des fertigen Waschmittels ebenfalls 0,11 Gew.-% betrug.
25 Während das Schaumverhalten der beiden zu vergleichenden Mittel nach einer Lagerzeit von 24 Stunden gleich war, zeigte sich nach einer Lagerzeit von 7 Tagen, daß die Wirkung der aufgemischten Vergleichsprobe gegenüber der erfindungsgemäßen Probe deutlich nachgelassen hatte, d.h.
30 die erfindungsgemäßen Mittel erwiesen sich hinsichtlich der Wirkungskonstanz dem bekannten Mittel überlegen.

...

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Teilströme nicht in der Druckleitung vereinigt, sondern als getrennte Ströme den Zuführungen einer Zweistoffdüse zugeführt wurden. Hinsichtlich der Schaumeigenschaften erwiesen sich die Mittel mit denen gemäß Beispiel 1 als gleichwertig.

Beispiel 3

10 Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 1,52 kg Methylcellulose und 1,16 kg Na-Carboxymethylcellulose in 73,32 kg Wasser unter Rühren gelöst, worauf nach 1 Stunde 10 kg des Silikonöls zugemischt wurden. Nach erfolgter Feindispersgierung (Tröpfchengröße 1 - 20 µm) wurden 14 kg was-
15 serfreies Natriumsulfat portionsweise innerhalb von 20 Minuten unter Rühren hinzugefügt. Ein Teil der Celluloseether fiel dabei aus und bildete stabile Mikrokapseln. Die Kapselsuspension wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in die zu den Einstoffdüsen führende Hochdrucklei-
20 tung eingespeist. Die Mengen wurden so dosiert, daß der Gehalt des Mittels nach dem Sprühtrocknen und dem Zumischen von 20 Gew.-% Natriumperborat 0,1 Gew.-% an Silikon betrug. Die erhaltenen Mittel erwiesen sich unter Test- und Praxisbedingungen als schaumsicher.

...

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, silikonhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines
5 wäßrigen Ansatzes mit einem Gehalt an (A) üblichen Tensiden, Gerüstsalzen und sonstigen, unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständigen Waschmittelbestandteilen und (B) schaumdämpfend wirkenden Silikonen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen die Komponenten (A) enthaltenden wäßrigen Ansatz und eine
10 getrennt davon hergestellte wäßrige Dispersion, welche die Silikone (B) in einer Teilchengröße von 0,5 - 40 µm sowie ein wasserlösliches bzw. in Wasser quellbares, filmbildendes Polymeres in einer zur Bildung von Mikrokapseln ausreichenden Menge enthält, gemeinsam versprüht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 man die die Komponenten (A) bzw. (B) enthaltenden wäßrigen Ansätze miteinander in einem Bereich vereinigt, der die Sprühdüsen und die zu den Sprühdüsen führende Hochdruckleitung umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den die Komponenten (A) enthaltenden Ansatz und den die Komponente (B) enthaltenden Ansatz
25 getrennt jeweils einer der beiden Zuleitungen einer Zweistoffdüse zuführt und gemeinsam versprüht.

...

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den die Komponenten (A) enthaltenden Ansatz und den die Komponenten (B) enthaltenden Ansatz in der zu der Sprühdüsen führenden Druckleitung vereinigt und mittels Einstoffdüsen gemeinsam versprüht.
5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension der Komponente (B) verwendet, in der das Gewichtsverhältnis von Silikon
10 zu filmbildenden Polymeren von 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Suspension an Silikon 2
15 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und an filmbildenden Polymeren 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als filmbildende Polymere mindestens
20 eine Verbindung aus der Klasse der Celluloseether, vorzugsweise Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose, verwendet.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Silikondispersion mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension der Komponente (B)
30 verwendet, der zusätzlich bis zu 25 Gew.-%, vorzugs-

...

weise 5 bis 20 Gew.-% eines Elektrolyten, insbesondere Sulfate, Phosphate und Polymerphosphate des Natriums, nach Abschluß der Feindispersierung der Silikone zugesetzt wurden.

5

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Mengen der beiden wäßrigen Ansätze vereinigt, daß der Gehalt des sprühgetrockneten Waschmittels an Silikon 0,02 bis 0,4, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-% beträgt.

10



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0070491
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6222.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A1 - 2 900 063</u> (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 7, 9 bis 11 * & EP - A1 - 0 013 028 --	1,6,7, 9,10	C 11 D 3/00 C 11 D 17/00 B 01 D 19/04
D,A	<u>DE - A1 - 2 534 250</u> (DOW CORNING CORP.) --		
D,A	<u>DE - A1 - 2 518 053</u> (DOW CORNING CORP.) --		
A	<u>EP - A1 - 0 022 998</u> (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 8 * & DE - A - 2 929 359 --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - A1 - 2 753 680</u> (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 2 * & GB - A - 2 009 223 -----		B 01 D 19/00 C 11 D 3/00 C 11 D 17/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin		08-09-1982	SCHULTZE