(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 070 491**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **30.01.85**

(51) Int. Cl.⁴ : **C 11 D 3/00**, C 11 D 17/00, B 01 D 19/04

(21) Anmeldenummer : **82106222.1**

(22) Anmeldetag : **12.07.82**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, Silikone enthaltenden Waschmittels.**

(30) Priorität : **20.07.81 DE 3128631**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **26.01.83 Patentblatt 83/04**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **30.01.85 Patentblatt 85/05**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **AT BE CH DE FR IT LI NL**

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 022 998
DE-A- 2 518 053
DE-A- 2 534 250
DE-A- 2 753 680
DE-A- 2 900 063

(73) Patentinhaber : **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(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)

EP 0 070 491 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Waschmittel mit einem Gehalt an schaumdämpfend wirkenden Silikonen sind bekannt, so z. B. aus der DE-A-20 50 768 und der DE-A-23 38 468. Es handelt sich bei diesen Silikonen um Organopolysiloxane, wie Alkyl- und Arylpolysiloxane, insbesondere Dimethylpolysiloxan, ferner deren Co- und Blockpolymeren mit Polyalkylenoxiden sowie ihre Acylierungsprodukte mit längerkettigen Carbonsäuren. Üblicherweise enthalten die als Schaumdämpfer eingesetzten Silikone 0,2 bis 10 Gew.-% an hochdisperser Kieselsäure bzw. hochdispersem Aluminiumoxid, wobei die hochdisperse Kieselsäure beispielsweise durch thermische Zersetzung von Siliciumtetrachlorid oder durch Fällung aus Silikatlösungen gewonnen und durch Einwirkung siliciumorganischer Verbindungen hydrophobiert sein kann.

Normalerweise reichen bereits Mengen an 0,1 Gew.-% an Silikonen aus, um Waschmittel üblicher Zusammensetzung für die Anwendung in Haushalts-Trommelwaschmaschinen schaumsicher zu machen. Es bereitet jedoch technisch erhebliche Schwierigkeiten, derartig geringe Mengen homogen in einem Waschpulver zu verteilen. Wird das Silikon in dem zur 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 den 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, silikonhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines 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 getrennt davon hergestellte wäßrige Dispersion, welche die Silikone (B) in einer Teilchengröße von 0,5-40 µm sowie ein wasserlösliches oder in Wasser quellbares, filmbildendes Polymeres in einer zur Bildung von Mikrokapseln ausreichenden Menge enthält, gemeinsam versprüht.

Zu den im wäßrigen Ansatz enthaltenen Bestandteilen (A) zählen übliche Tenside, die anionisch, nichtionisch, zwitterionisch oder auch kationischer Natur sein könnenn. Geeignete anionische Tenside sind Seifen, insbesondere gesättigte oder einfach ungesättigte Natriumfettsäureseifen mit 12 bis 22 C-Atomen, Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat, ferner Alkansulfonate, Olefinsulfonate, α-Sulfofettsäuren, Alkylsulfosuccinate und Alkylethersulfonate sowie Sulfate, wie Alkylsulfate, insbesondere Fettalkoholsulfate und Fettalkoholglykolethersulfate. Tenside mit aliphatischen Resten sind üblicherweise geradkettig oder methylverzweigt (Oxo-Reste), enthalten 10 bis 20 C-Atome und liegen als Salze des Natriums, Kaliums, Ammoniums oder organischer Ammoniumbasen vor. Übliche nichtionische Tenside sind insbesondere Alkyl- bzw. Alkenylpolyethylenglykolether mit geradkettigen und/oder methylverzweigten C_{10}-C_{20}-Resten und 3 bis 30 Glykolethergruppen, ferner Glykoletherderivate mit gleicher Anzahl von C-Atomen und Glykolethergruppen, die sich von Alkylphenolen, Alkylaminen, Thioalkoholen, Fettsäuren und Fettsäureamiden ableiten sowie unter der Bezeichnung Pluronics® bekannte Blockpolymere des Ethylen- und Propylenoxids. Gemische verschiedener anionischer und/oder nichtionischer Tenside können ebenfalls vorliegen.

Zu den Bestandteilen (A) zählen übliche Gerüstsalze (Buildersalze), wie Polymerphosphate, insbesondere Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2$, wie 1 : 1-1 : 3,5, Natriumcarbonat sowie insbesondere wasserunlösliche, feinkristalline oder amorphe 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 Wasser enthalten und ein Calciumbindevermögen von mindestens 50 mg CaO/g Aktivsubstanz aufweisen.

Zu den Gerüstsalzen zählen weiter die bekannten Sequestrierungsmittel, wie Aminopolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, die ggf. Hydroxyalkyl- oder Aminogruppen aufweisen, Polycarbonsäuren, Ethercarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und polymere, ggf. Hydroxyl-, Ether- oder Oxo-Gruppen aufweisende Carbonsäuren, die als Salze des Na, K, Ammoniums oder organischer Ammoniumbasen

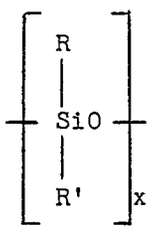
vorliegen können. Vertreter dieser Sequestrierungsmittel sind beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiaminotetraessigsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiaminotetraphosphonsäure, 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure, Methylendiphosphonsäure, Ethylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Geeignete Polycarbonsäuren sind Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantetracarbonsäure sowie Carboxymethylethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure, 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 ungesättigen 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 Carboxylmethylcellulose, 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 Wassergehalt eines solchen Ansatzes beläuft sich, je nach 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 und über eine Ringleitung miteinander verbunden sind. In manchen Fällen wird der wäßrige Ansatz noch vor der Überführung in den Hochdruckteil in einer Unterdruckkammer entgast.

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 Hochdruckleitung umfaßt. Erfolgt die Vereinigung in den Sprühdüsen, so bestehen diese aus Zweistoffdüsen mit jeweils getrennter Zuführung der beiden Teilströme. Mit gleichem Erfolg, jedoch geringerem technischen Aufwand, kann die Zusammenführung der beiden Teilströme jedoch auch in der zu den Sprühdüsen führenden Hochdruckleitung erfolgen, wobei die in der Sprühtechnik üblichen Einstoffaüsen verwendet werden können. In diesem Falle sollte die Vereinigung der beiden Teilströme vorzugsweise nahe der Sprühdüse bzw. kurz vor dem Verteilerring erfolgen, an den die kreisförmig angeordneten Sprühdüsen angeschlossen sind. Zusätzliche, ein Homogenisieren der beiden Teilströme fördernde Einbauten sind zu vermeiden, da hierdurch ein Wirkungsverlust eintreten könnte. Diese Arbeitsweise wird bevorzugt angewendet.

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. hochdispersem Aluminiumoxid vorliegen. Geeignete Silikone im Sinne der Erfindung sind solche, die aus Elementen der Formel



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 2 000 steht. Als Endgruppen kommen z. B. Alkyl- oder Hydroxylgruppen in Frage. Besonders geeignet sind Polydimethylsiloxane, die eine Viskosität von 2 bis 150 $cm^2/s/25$ °C aufweisen. Die vorgenannten, bei Raumtemperatur flüssigen Organopolysiloxane können auch im Gemisch mit bekannten Polysiloxanharzen vorliegen, die, wie z. B. in den US-A-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-B-16 19 859 bekannt. Weiterhin sind selbstemulgierende Organopolysiloxane brauchbar, die aus Blockpolymeren von Alkyl- bzw. Arylpolysiloxanen und Polyglykolethern bestehen und z. B. aus den DE-A-23 45 335, 24 43 853, 25 18 053 und 25 34 250 bekannt sind.

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 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 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 Polymere eignen sich insbesondere Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (z. B. als Natriumsalz) und Methylcellulose, ferner Hydroxyalkylcellulosen, wie Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Mischether, wie Methylhydroxypropylcellulose und Methylcarboxymethylcellulose. 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.

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

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 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 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 Waschmittelslurry 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 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 Wechselwirkungen zwischen dem Silikon und den in den Waschmitteln vorliegenden Tensiden und Waschalkalien kommt.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 110 l fassenden Behälter wurden zunächst 2 kg Methylcellulose und 1,7 kg Natriumcarboxymethylcellulose 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 der Inhalt des Behälters mittels einer hochtourig laufenden Emulgiervorrichtung, die mit mehreren Rotor- und Statorscheiben ausgerüstet war, über eine Rohrschleife umgepumpt wurde. Nach ca. 30 Minuten war ein stationärer Zustand bei einer Tröpfchengröße von 1-20 µm erreicht. 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 unmittelbar vor dem Übergang der Steigleitung in die zu den einzelnen Sprühdüsen (Einstoffdüsen) führende Ringleitung.

Der Trockenturm wurde mit Luft von 230 °C Eingangstemperatur und 87 °C Ausgangstemperatur beschickt, wobei die Luft im Gegenstrom und Drall geführt wurde. Der Mengendurchfluß der wäßrigen Ansätze wurde so geregelt, daß 0,13 Gew.-% Silikonöl im sprühgetrockneten Turmpulver vorlagen. Nach Aufmischen von zusätzlichem Natriumperborat sank der Gehalt des gebrauchsfertigen Waschpulvers an Silikonöl auf 0,11 Gew.-%. Das fertige Waschmittel enthielt 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 4,5 Gew.-% an weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen, wie Vergrauungsinhibitoren, Sequestrierungsmitteln, optischen Aufhellern, Duftstoffen und Natriumsulfat.

Die Waschmittel wurden nach einwöchiger Lagerung auf ihr 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. 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 Überschäumen.

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. 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. 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

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 Feindispergierung (Tröpfchengröße 1-20 µm) wurden 14 kg wasserfreies 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 Hochdruckleitung 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.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines schaumgedämpften, silikonhaltigen Waschmittels durch Sprühtrocknen eines 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 getrennt davon hergestellte wäßrige Dispersion, welche die Silikone (B) in einer Teilchengröße von 0,5-40 µm sowie ein wasserlösliches oder in Wasser quellbares, filmbildendes Polymeres in einer zur Bildung von Mikrokapseln ausreichenden Menge enthält, gemeinsam versprüht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 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 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. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension der

Komponente (B) verwendet, in der das Gewichtsverhältnis von Silikon 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 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 eine Verbindung aus der Klasse der Celluloseether, vorzugsweise Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose, verwendet.

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) verwendet, der zusätzlich bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% eines Elektrolyten, insbesondere Sulfate, Phosphate und Polymerphosphate des Natriums, nach Abschluß der Feindispergierung der Silikone zugesetzt wurden.

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.

Claims

1. A process for the production of a foam-inhibited, silicone-containing detergent by spray-drying an aqueous mixture containing (A) standard surfactants, builder salts and other detergent ingredients which are stable under the spray-drying conditions and (B) foam-inhibiting silicones, characterized in that an aqueous mixture containing the components (A) and an aqueous dispersion prepared separately therefrom which contains the silicones (B) in a particle size of from 0.5 to 40 µm and a water-soluble or water-swellable film-forming polymer in a quantity sufficient for forming microcapsules are sprayed together.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that the aqueous mixtures containing components (A) and (B) are combined with one another in a zone which covers the spray nozzles and the high-pressure line leading to the spray nozzles.

3. A process as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that the mixture containing the components (A) and the mixtures containing the components (B) are each separately delivered to one of the two lines feeding a two-component nozzle and sprayed together.

4. A process as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that the mixture containing the components (A) and the mixture containing the components (B) are combined in the pressure line leading to the spray nozzles and sprayed together by means of one-component nozzles.

5. A process as claimed in Claims 1 to 4, characterized in that a suspension of component (B), in which the ratio by weight of silicone to film-forming polymer amounts to between 10 : 1 and 2 : 1, is used.

6. A process as claimed in Claims 1 to 5, characterized in that the suspension contains from 2 to 25 % by weight and preferably from 5 to 20 % by weight of silicone and from 0.2 to 10 % by weight and preferably from 1 to 5 % by weight of film-forming polymer.

7. A process as claimed in Claims 1 to 6, characterized in that at least one compound from the class of cellulose ethers, preferably carboxymethyl cellulose and/or methyl cellulose, is used as the film-forming polymer.

8. A process as claimed in Claims 1 to 7, characterized in that a silicone dispersion having a particle size of from 1 to 20 µm is used.

9. A process as claimed in Claims 1 to 8, characterized in that a suspension of component (B) is used to which up to 25 % by weight and preferably from 5 to 20 % by weight of an electrolyte, particularly sulfates, phosphates and polymer phosphates of sodium, is additionally added after the fine dispersion of the silicones.

10. A process as claimed in Claims 1 to 9, characterized in that the two aqueous mixtures are combined in such quantities that the spray-dried detergent contains from 0.02 to 0.4 % by weight and preferably from 0.05 to 0.2 % by weight of silicone.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un détergent non moussant contenant du silicone au moyen de séchage par pulvérisation d'une masse aqueuse ayant une teneur en (A) tensioactifs courants, sels adjuvants et d'autres constituants de détergent résistant aux conditions du séchage par pulvérisation et (B) des silicones à action anti-mousse ; procédé caractérisé en ce que la masse aqueuse contenant les composants (A) et une dispersion aqueuse produite indépendamment, qui contient le silicone (B) avec une dimension des particules de 0,5 à 40 microns, ainsi qu'un polymère filmant soluble en gonflant dans

l'eau, en une proportion suffisante pour former des microcapsules, sont séchées par pulvérisation, en commun.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les masses aqueuses contenant les composants (A) et (B) sont réunies dans une zone comprenant les buses de pulvérisation et les conduites à haute pression menant aux buses de pulvérisation.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la masse contenant les composants (A) et la masse contenant les composants (B) sont amenées séparément chacune à l'une des deux conduites d'une buse binaire, par lesquelles elles sont pulvérisées en commun.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la masse contenant les composants (A) et la masse contenant les composants (B) sont réunies dans la conduite sous pression menant à la buse de pulvérisation, et elles sont pulvérisées en commun par une buse simple.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est utilisé une suspension du composant (B) dans laquelle le rapport en poids du silicone au polymère filmant est de 10 : 1 à 2 : 1.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur de la suspension en silicone est comprise entre 2 et 25 % en poids, de préférence 5 et 20 % en poids, et celle en polymère filmant entre 0,2 et 10 % en poids, de préférence 1 à 5 % en poids.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, comme polymère filmant, on utilise au moins un composé de la classe des éthers de cellulose, de préférence la carboxyméthylcellulose et/ou la méthylcellulose.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise une dispersion de silicone ayant une dimension des particules comprise entre 1 et 20 microns.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise une suspension des composants (B) qui, après l'arrêt de la dispersion fine du silicone, a reçu en plus jusqu'à 25 % en poids, de préférence 5 à 20 % en poids d'un électrolyte, en particulier du sulfate, phosphate et phosphate polymère de sodium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on réunit les deux masses aqueuses dans une proportion telle que la teneur en silicone du détergent séché par pulvérisation soit comprise entre 0,02 et 0,4, de préférence 0,05 et 0,2 % en poids.