

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 167 916
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85107820.4

(51)

Int. Cl.⁴: **C 11 D 11/02**

C 11 D 1/72, C 11 D 3/12

(22) Anmeldetag: 24.06.85

(30) Priorität: 02.07.84 DE 3424299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

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

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

(72) Erfinder: Seiter, Wolfgang, Dr.
Lorbeerweg 7
D-4040 Neuss 21(DE)

(72) Erfinder: Wegener, Ingo
Am Falder 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72) Erfinder: Reuter, Herbert, Dr.
Gerresheimer-Strasse 276
D-4010 Hilden(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines sprühgetrockneten nichtionischen Waschhilfsmittels.

(57) Körnige, ein Schüttgewicht von 300 bis 550 g/l aufweisende Waschhilfsmittel mit hohem Gehalt an nichtionischen Tensiden lassen sich durch Sprühtrocknung ohne nennenswerte Rauchbildung in der Abluft und ohne Gefahr einer Selbstentzündung im Sprühturm herstellen, wenn man eine Aufschlämmung aus 50 bis 65 Gewichtsteilen eines Gemisches aus nichtionischen Tensiden und Trägersalzen in 35 bis 50 Gewichtsteilen Wasser bei einer Temperatur von 75 bis 90°C und einem Druck von 35 bis 100 bar Sprühdüsen zuführt und in einen Trockenturm versprüht, wobei das im Gegenstrom geführte Trocknungsgas eine Eintrittstemperatur von 160 bis 240°C und eine Austrittstemperatur von 80 bis 95°C aufweist. Das Sprühprodukt enthält (A) 15 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside, (B) 8 bis 18 % Natriumsilikat, (C) 25 bis 55 Gew.-% Zeolith, vorzugsweise vom Typ NaA, (D) 0 bis 25 Gew.-% Na-Tripolyphosphat, (E) nicht mehr als 3 Gew.-% an anionischen Tensiden sowie Wasser, von dem 9 bis 16 Gew.-% bei einer Trocknungstemperatur von 130°C entferntbar sind. Die Mittel sind vorzugsweise frei von anionischen Tensiden vom Sulfonat- bzw. Sulfat-Typ.

EP 0 167 916 A2

Henkelstrasse 67
4000 Düsseldorf

Henkel KGaA
ZR-FE/Patente

Düsseldorf, den 24.05.1985

Dr. Wa/Sr

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

D 6675 EP

Verfahren zur Herstellung eines sprühgetrockneten nicht-
ionischen Waschhilfsmittels

- Unter Waschhilfsmitteln versteht man Produkte, welche für sich allein keine vollwertigen, d. h. alle an ein Vollwaschmittel zu stellenden Anforderungen zu erfüllen vermögen, wohl aber als Additive vorgefertigten Wasch-
- 5 mitteln zugesetzt bzw. als Waschkraftverstärker bei konventionellen Waschprozessen eingesetzt werden, um spezielle Reinigungsaufgaben besser lösen zu können. Als Waschkraftverstärker haben sich insbesondere bei hartnäckigen Anschmutzungen, nichtionische Tenside bewährt.
- 10
- Üblicherweise enthalten neuzeitliche Waschmittel bereits Anteile an nichtionischen Tensiden in der Größenordnung von 3 bis 20 Gew.-%. Es gilt jedoch in Fachkreisen als Regel, daß spezifisch leichte, d. h. ein Schüttgewicht
- 15 von weniger als 600 g/l aufweisende Waschmittel mit einem Gehalt von mehr als 8 bis 10 Gew.-% an solchen meist flüssigen bis halbfesten, mehr oder weniger zum Kleben neigenden nichtionischen Tensiden nicht mehr störungsfrei durch Sprühtrocknung wäßriger Konzentrate
- 20 (Slurries) hergestellt werden können. Zwar ist aus der DE-AS 17 92 434 ein Verfahren zur Herstellung von körnigen Waschmitteln mit einem Gehalt an 5 bis 20 % nichtionischen Tensiden durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Ansatzes bekannt. Diese Mittel weisen jedoch mit 25 bis
- 25 60 % Tripolyphosphat, gemäß Beispiele 40 % bis 52 % Tripolyphosphat, einen nach heutigen Gesichtspunkten unvertretbar hohen Phosphatgehalt auf. Außerdem wird der Her-

- stellungsprozeß dadurch kompliziert, daß das zum An-
setzen des Slurries verwendete Tripolyphosphat zuvor
partiell prähydratisiert werden muß. Trotzdem lassen
sich in der Praxis nicht wesentlich mehr als 15 Gew.-%
5 an nichtionischen Tensiden in das Pulver einarbeiten,
sofern auf eine noch ausreichende Rieselfähigkeit der
Pulverkörner Wert gelegt wird. Außerdem bestanden gegen
das Sprühtrocknen von Pulvern mit hohem Tensidgehalt,
insbesondere hohem Anteil an nichtionischen Tensiden
10 wegen der Gefahr von Staubexplosionen bzw. von erhebli-
cher Rauchbildung durch mitgeführtes nichtionisches Ma-
terial in der Abluft der Sprühanlagen größte Bedenken.
Deshalb wird in der einschlägigen Fach- und Patentlite-
ratur davor gewarnt, derartige hochtensidhaltige Ge-
15 mische in Heißsprühtürmen zu verarbeiten und stattdessen
vorgeschlagen, höhere Anteile an nichtionischem Tensid
durch Sprühgranulierung auf vorgefertigte Trägerkörner
aufzubringen.
- 20 So wird z. B. nach dem Verfahren gemäß DE-AS 10 981 32,
das nichtionische Tenside bis zu einem Gewichtsanteil
von 60 % auf ein sprühgetrocknetes und daher besonders
saugfähiges Natriumtripolyphosphat aufgesprüht, wobei ein
Granulat mit einem Schüttgewicht von unter 550 g/l ent-
25 steht. Da das Endprodukt jedoch mehr als 30, vorzugswei-
se mehr als 40 Gew.-% Phosphat enthält, entspricht es
nicht mehr den an ein umweltfreundliches Produkt zu
stellenden Anforderungen. Ähnliche Verfahren sind Gegen-
stand der US-Patentschriften 3.838.072, 3.849.327,
30 3.886.098 und 3.926.827. Durch Sprühtrocknen eines Slur-
ries, enthaltend Sulfonattenside, Seife sowie große Men-
gen an anorganischen, als Trägermaterial fungierenden
Salzen, wie Sulfaten, Silikaten und Phosphaten, wird ein
körniges Trägermaterial hergestellt, das anschließend in
35 einem Mischer mit nichtionischem Tensid besprüht wird.

Auf diese Weise sollen Pulver mit einem Schüttgewicht von 300 bis 800 g/l und einem Gehalt an nichtionischem Tensid bis zu 25 Gew.-% herstellbar sein. Um bei so hohen Gehalten an nichtionischem Tensid ein Kleben der Körner zu vermeiden, ist eine Nachbehandlung (Pudern) mit einem Adsorptionsmittel, wie Kieselsäure-Aerogel oder Carboxymethylcellulose erforderlich. Ein derartiges 3-stufiges Herstellungsverfahren ist vergleichsweise aufwendig.

10

Körnige Waschmittel mit einem Schüttgewicht von wenigstens 500 g/l, die aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestimmter Korngröße bestehen und angeblich bis zu 30 Gew.-% an nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermögen, sind ferner aus der deutschen Offenlegungsschrift 27 42 683 (US 4.269.722) bekannt. Auch in diesen Fällen muß zuvor durch ein spezielles Sprühverfahren ein Trägerkorn mit erhöhter Saugfähigkeit hergestellt und anschließend in einem Mischer mit dem nichtionischen Tensid behandelt werden. Auch diese Produkte sind phosphatreich und wegen des mehrstufigen Herstellungsprozesses vergleichsweise aufwendig.

15
20

Ein weiterer Nachteil der mehrstufigen, allgemein als "Sprühmischverfahren" bezeichneten Arbeitsweisen ist darin zu sehen, daß die vorgefertigten Trägerkörner beim nachträglichen Behandeln mit nichtionischem Tensid in einem Mischer einem gewissen Abrieb unterliegen, so daß sich Feinanteile bilden. Andererseits können die nichtionischen Tenside aufgrund ihrer klebrigen Eigenschaften ein Verkitten von Körnern zu größeren Agglomeraten bewirken. Das Behandlungsgut verändert daher sein Kornspektrum, was vielfach unerwünscht ist und einen zusätzlichen Siebprozeß erfordert.

30
35

Weiterhin ist es aus der DE-OS 24 18 294 und der DE-PS 28 37 504 bekannt, nichtionische Tensidgemische spezieller Zusammensetzung bzw. nichtionische Tenside spezieller Konstitution auf ein wasserlösliches Trägersalz, insbesondere Perborat aufzusprühen und das erhaltene Granulat anschließend einem vorgefertigten Waschpulver zuzumischen. In diesen Fällen ist man jedoch auf die Verwendung spezieller nichtionischer Verbindungen angewiesen und hinsichtlich der Rezepturmöglichkeiten eingeschränkt. Außerdem bereitet es Schwierigkeiten, schüttfähige Granulate mit mehr als 15 Gew.-% an nichtionischem Tensid herzustellen.

Durch die vorliegende Erfindung werden diese Nachteile vermieden. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines sprühgetrockneten, schüttfähigen, nichtionische Tenside aus der Klasse der ethoxylierten Alkohole enthaltenden Waschhilfsmittels mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 550 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Aufschlammung von 50 bis 65 Gewichtsteilen an wasserfreien Bestandteilen der Zusammensetzung

- A) 15 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- B) 8 bis 18 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung
25 $\text{Na}_{20} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,4$,
- C) 25 bis 55 Gew.-% feinkristalliner, synthetischer Zeolith vom Typ NaA und/oder NaX,
- D) 0 bis 25 Gew.-% Pentanatriumtripolyphosphat,
- E) nicht mehr als 3 Gew.-% eines anionischen Tensids
30 aus der Klasse der Seifen, Sulfonate und Sulfate, in 35 bis 50 Gewichtsteilen Wasser von 75 °C bis 90 °C, mittels Düsen bei einem Druck von 35 bis 100 bar in einem Sprühturm versprüht, in dem das im Gegenstrom geführte Trocknungsgas eine Eintrittstemperatur von
35 160 °C bis 240 °C und eine Austrittstemperatur von

80 °C bis 95 °C aufweist, und wobei der Gehalt des den Turm verlassenden Sprühproduktes an Wasser, das bei 130 °C entfernbar ist, 9 bis 16 Gew.-% beträgt.

- 5 Vorzugsweise wird eine wäßrige Aufschlämmung sprühgetrocknet, in der die wasserfreien Bestandteile die folgende Zusammensetzung aufweisen:
- 18 bis 28 Gew.-% der Komponente A,
9 bis 16 Gew.-% der Komponente B,
- 10 28 bis 45 Gew.-% der Komponente C,
8 bis 20 Gew.-% der Komponente D,
0 bis 2 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der Klasse der Seifen, Sulfonate und Sulfate.
- 15 In einer besonders bevorzugten Arbeitsweise sind die wasserfreien Bestandteile wie folgt zusammengesetzt:
- 20 bis 25 Gew.-% der Komponente A,
10 bis 15 Gew.-% der Komponente B,
30 bis 40 Gew.-% der Komponente C,
- 20 10 bis 17 Gew.-% der Komponente D,
0,1 bis 2 Gew.-% Seife.

- Geeignete nichtionische Tenside (Komponente A) sind ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 24, vorzugsweise 14 bis
- 25 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 16 Glykoethergruppen. Die Kohlenwasserstoffreste können gesättigt oder einfach ungesättigt, linear oder auch in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein und sich beispielsweise von natürlich vor-
- 30 kommenden bzw. hydrierten Fettresten und bzw. oder synthetischen Resten ableiten. Als besonders geeignet haben sich von Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol sowie deren Gemischen abgeleitete Ethoxylate erwiesen. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit durchschnittlich 4 bis

- 8 Ethylenoxidgruppen (EO), Talgfettalkohol mit durchschnittlich 10 bis 18 EO und Oleylalkohol mit durchschnittlich 6 bis 12 EO sowie deren Gemische. Solche Gemische aus zwei und mehr Tensiden mit unterschiedlichem EO-Gehalt, in denen der Anteil an höher ethoxylierten Alkoholen überwiegt, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da die Neigung zur Rauchbildung in der Abluft (sog. Pluming) besonders gering und die Waschwirkung gegenüber mineralischen und fetthaltigen
- 10 Anschmutzungen besonders ausgeprägt ist.

Beispiele hierfür sind Gemische aus

- (a) Talgalkohol mit 4 - 6 EO,
(b) Talgalkohol mit 12 - 16 EO,
15 (c) technischer Oleylalkohol (d. h. Gemische aus Oleyl- und Stearylalkohol) mit 6 bis 12 EO, beispielsweise im Verhältnis $a : b = 2 : 1$ bis $1 : 4$ bzw. a zu b zu c wie $2 : 1 : 1$ bis $2 : 1 : 4$ bzw. $1 : 1 : 1$ bis $1 : 4 : 1$.

20

- Gegebenenfalls können die zitierten ethoxylierten Alkohole ganz oder teilweise auch durch ethoxylierte Alkylphenole mit 8 bis 12 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie 5 bis 12 EO-Gruppen ersetzt werden, jedoch werden die
- 25 ethoxylierten Alkohole bevorzugt eingesetzt.

- Die Komponente B besteht aus Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$ bis 3,4, vorzugsweise $1 : 2 - 1 : 2,5$. Auch Gemische von Silikaten mit unterschiedlichem Alkaligehalt können verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch aus $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ und $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,5 - 3$, wobei jedoch im Interesse eines hohen Schüttgewichtes der Anteil der Silikate mit höherem Na_2O -Gehalt zweckmäßigerweise überwiegen sollte.

35

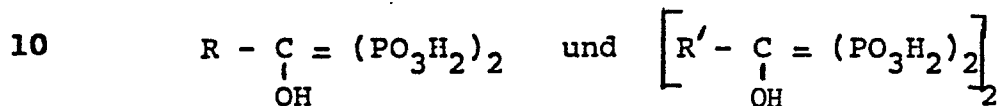
- Als Komponente C eignen sich synthetische, gebundenes Wasser enthaltende Natriumalumosilikate vom Zeolith A-Typ. Sie kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 Mikron auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g.
- 10 Brauchbar ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

- Die Mittel können phosphatfrei sein. Sofern aber ein geringer Phosphatgehalt nicht stört bzw. zulässig ist,
- 15 kann Natriumtripolyphosphat (Komponente D) in Anteilen von nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 17 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Substanz, in den Slurry eingearbeitet werden. Dieser Zusatz verbessert in gewissen Grenzen die Rieselfähigkeit des Sprühpulvers und dessen Auflösungs geschwindigkeit in kaltem Wasser. Da die erfindungsgemäß hergestellten Mittel keine Alleinwaschmittel darstellen, sondern als reinigungsverstärkender Zusatz zu Waschmitteln bestimmt ist, wird bei der
- 20 praktischen Anwendung der Phosphatanteil noch weiter reduziert, insbesondere wenn als weitere Waschmittelkomponente eine phosphatfreie Zubereitung verwendet wird.

- Der Gehalt der Mittel an Seife sowie synthetischen anionischen Tensiden, d. h. solchen vom Sulfonat- bzw. Sulfattyp, insbesondere Alkylbenzolfonate, sollte weniger als 3 %, vorzugsweise nicht mehr als 2 % betragen. Der Gehalt an Seife kann 0,1 bis 2 Gew.-% betragen. Höhere Anteile an synthetischen Aniontensiden sollten

nicht eingesetzt werden, da sich gezeigt hat, daß sie zu einer Abnahme der Rieselfähigkeit führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden dem Slurry
5 in Anteilen von 0,1 bis 3, insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Bestandteile, an Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren der folgenden Formeln zugesetzt



in der R für einen Alkylrest und R' für einen Alkenylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen. Bevorzugt
15 wird das Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure eingesetzt. Die Phosphonsäuren wirken einer thermischen Zersetzung der nichtionischen Tenside während des Sprühprozesses entgegen und vermindern die Neigung zur Rauchbildung in der Abluft sowie der Vergilbung und
20 Verbräunung des Sprühpulvers im Falle von Anbackungen an der Turminnenwand. Sie erhöhen darüber hinaus die Auflösungsgeschwindigkeit des Pulvers in kaltem Wasser.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem
25 wäßrigen Konzentrat noch zusätzlich bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Bestandteile, an Natriumhydroxid in Form von Natronlauge zugesetzt, wodurch sich die Verarbeitbarkeit des Slurries und die Löslichkeit des Sprühproduktes in kaltem Wasser verbessert. Als besonders zweckmäßig haben sich Anteile von 0,5 bis 1,5
30 Gew.-% Natriumhydroxid erwiesen. Sofern jedoch ein stärker alkalisches Natriumsilikat (Komponente B), beispielsweise der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wie

1 : 2, eingesetzt wird, kann der Anteil an Natriumhydroxid erniedrigt bzw. auf einen Zusatz ohne Nachteil verzichtet werden.

- 5 Die Konzentration des Slurries wird so eingestellt, daß auf 50 bis 65 Gewichtsteile, vorzugsweise 55 bis 63 Gewichtsteile an wasserfreien Bestandteilen 50 bis 35 Gewichtsteile, vorzugsweise 45 bis 37 Gewichtsteile Wasser entfallen. Die Sprühtrocknung wird so geführt, daß das
- 10 getrocknete Produkt 9 bis 16 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, Wasser enthält, das bei einer Trocknung (unter Atmosphärendruck) bei 130 °C entfernbar ist.

- Der Slurry weist im Interesse einer leichten Verarbeitbarkeit, insbesondere bei Mitverwendung der angegebenen geringen Anteilen an Seife, eine Temperatur von 60 bis 70 °C, vorzugsweise von 62 bis 68 °C auf. Um ein Entmischen der nichtionischen Tenside zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Slurry bis unmittelbar vor der
- 20 Einspeisung in die Sprühdüsen zu durchmischen. Das Versprühen erfolgt mittels üblicher Düsen, die in der Regel als Dralldüsen konstruiert sind, unter einem Druck von 35 bis 100, vorzugsweise von 40 bis 65 bar. Die Düsenöffnung weist üblicherweise einen Durchmesser von 3 bis
- 25 5 mm auf.

- Das dem versprühten Material entgegengeführte Trockengas weist eine Eintrittstemperatur von 160 bis 240 °C, vorzugsweise von 170 °C bis 220 °C auf, wobei diese Temperatur im sogenannten Ringkanal, d. h. im Eintrittsbereich unmittelbar vor den unteren Turmzuführungen gemessen wird. Die Austrittstemperatur des Trockengases beträgt 80 bis 95 °C. Höhere Eintrittstemperaturen führen zur Bildung von Anbackungen an den Turmwandungen

und einer Verbräunung der angebackenen Pulverbestandteile. Höhere Austrittstemperaturen begünstigen eine unerwünschte Rauchbildung in der Abluft.

5

B E I S P I E L E

Die Zusammensetzung der sprühgetrockneten Waschlösungsmittel ist in Tabelle I aufgeführt. Die Abkürzungen
10 beziehungsweise sonstigen Angaben bedeuten:

	TA/14EO	Talgalkohol + 14 Mol Ethylenoxid
	TA/ 5EO	Talgalkohol + 5 Mol Ethylenoxid
	OT/ 9EO	Oleyl-/Talgalkohol (Jodzahl 50)
15		+ 9 Mol Ethylenoxid
	Seife	Na-Talgseife
	TPP	Natriumtripolyphosphat
	Z-NaA	Zeolith vom Typ NaA, Teilchengröße unter 10 µm
	Na-Si	Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$)
20	HEDP	Hydroxyethandiphosphonat (Na-Salz)
	H ₂ O (I)	gesamter Wassergehalt
	H ₂ O (II)	bei 130 °C entfernbare Wasser.

Die Bestandteile wurden zu einer wässrigen Aufschlämmung
25 mit einem Gesamtwassergehalt von 57 Gew.-% vermischt.
Das Tripolyphosphat lag zu 92 % in der Modifikation II vor. Der Zeolith kam als stabile, wässrige Aufschlämmung (master-batch) mit einem Wassergehalt von 52,1 Gew.-% zum Einsatz, das Natriumhydroxid als 50%ige Natronlauge.

30

Die eine Temperatur von 67 bis 68 °C aufweisenden Aufschlämmungen wurden homogenisiert und über Zerstäuberdüsen in einen Sprühturm eingesprüht, der im Gegenstrom betrieben wurde. Die Eingangstemperatur der als

35 Trocknungsgas verwendeten Verbrennungsgase, gemessen im

Ringkanal, betrug 170 bis 175 °C, die Temperatur der Abgase vor dem Turmausgang 81,5 bis 83,5 °C. Ein Teil der Abluft wurde abgezweigt und darin die Rauchbildung nephelometrisch sowie die Menge der gasförmigen Zersetzungsprodukte (aus oxidativ zersetzten nichtionischen Tensiden) gaschromatographisch bestimmt. Der Grad der Zersetzung äußert sich in der unterschiedlichen Höhe eines Peaks, dessen Höhe über dem Basiswert im folgenden in cm angegeben wird. Der Grad der Rauchbildung ist in Skalenteilen des Nephelometers angegeben, wobei eine zunehmende Rauchbildung durch größere Zahlen charakterisiert ist.

Die Sprühpulver wiesen ein einheitliches Kornspektrum auf. Die mittlere Korngröße betrug 0,8 mm. Der Anteil über 1,6 mm lag im Bereich von 0,5 bis 1 Gew.-%, der Anteil der Feinanteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm unter 0,5 Gew.-%. Im Vergleichsversuch C betrug er jedoch 0,9 Gew.-%. Das Schüttgewicht der Mittel lag zwischen 450 g/l und 500 g/l.

Das Schüttverhalten wurde mit dem sogenannten "Paket-Test" geprüft. Hierzu werden Pakete aus Karton bis zur Normfüllhöhe mit dem Produkt gleichmäßig gefüllt, mittels eines aufsetzbaren Deckels verschlossen und in einer maschinell angetriebenen Rüttelmaschine unter definierten Bedingungen durch gerichtete Stöße gestaucht, wodurch eine reproduzierbare Verdichtung des Inhalts bewirkt wird. Das Paket wird geöffnet und in einer Vorrichtung befestigt, die ein Ausschütten unter definierten Kippwinkeln gestattet. Zusätzlich können die Pakete mittels einer motorisch angetriebenen Schlagvorrichtung gerüttelt werden. Die ausfließende Pulvermenge wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Es werden folgende Be

wertungen vergeben, wobei die angegebenen Winkelgrade die Stellung des Pakets angeben:

	Note 1	120°		Paket leer
5	Note 2	120° - 140°		Paket leer
	Note 3	140° - 220°		Paket leer
	Note 4	220°	5 Schläge	Paket leer
	Note 5	220°	10 Schläge	Paket leer
	Note 6	220°	40 Schläge	Paket nicht leer

10

Der Verbraucher registriert die Noten 1 bis 3 als sehr gut bis gut, die Note 4 als befriedigend und die Noten 5 und 6 als mangelhaft beziehungsweise unbefriedigend.

15 Die Bestimmung des Lösungsverhaltens wurde wie folgt durchgeführt.

In einem Becherglas (Volumen 500 cm) werden 200 ml auf 30 °C temperiertes Leitungswasser (15 °dH) mit Hilfe
 20 eines motorisch angetriebenen Rührers, der mit 4 im Winkel von 30° nach unten gebogenen Rührflügeln ausgestattet ist, mit einer konstanten Tourenzahl von 700 U/min. umgerührt. Der Abstand der Rührflügel zum Boden des Gefäßes beträgt 2,5 cm. 1 g der Probe wird vor-
 25 sichtig und unter Vermeidung von Klumpenbildung in den gebildeten Rührkegel eingeschüttet. Nach 90 sec. wird die Lösung durch ein tariertes Sieb mit einer Maschenweite von 0,1 mm und einem Durchmesser von 7 cm gegossen und mittels einer Saugflasche abgesaugt. Im Becherglas
 30 verbliebene Substanzreste werden mittels möglichst wenig eingespritzten Wassers auf das Sieb überführt. Das Sieb wird nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden an der Luft zurückgewogen. Für das Maß der Rückstandsbildung werden Noten von 1 bis 6 vergeben, wobei die Note 4 ausreichen-
 35 de Löslichkeit in der Praxis bedeutet, d. h. es kommt

- nicht zu einer Rückstandsbildung auf der gewaschenen, ungespülten Wäsche. Die Note 6 bedeutet, daß es in der Praxis unter Kaltwaschbedingungen zu erkennbaren Ablagerungen auf der ungespülten Wäsche kommen kann. Die
- 5 Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Ebenso wie in Tabelle I sind die in den Rahmen der Erfindung fallenden Beispiele durch Zahlen, die Vergleichsbeispiele durch Buchstaben gekennzeichnet.
- 10 Die Versuche zeigen, daß mit zunehmendem Gehalt an Natriumsilikat die Rauchbildung und die Tendenz zur Zersetzung der nichtionischen Tenside wesentlich zurückgeht. Gleichfalls nimmt die Rieselfähigkeit der Pulver in dem beanspruchten Bereich zu. Zwar wird mit zunehmenden
- 15 dem Natriumsilikatgehalt auch eine Abnahme der Löslichkeit beobachtet, jedoch ist diese unter Praxisbedingungen noch tolerierbar. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Mittel mit weiteren pulverförmigen Waschmitteln vermischt werden, die als zusätzliches Dispergiermittel
- 20 wirken. Das außerhalb des Erfindungsbereiches liegende Vergleichsprodukt C weist jedoch ein zu geringes Lösungsvermögen und einen überdurchschnittlich hohen Staubgehalt auf und ist deshalb weniger gut geeignet.

25

30

35

Bestandteil	Beispiele							
	A	B	1	2	3	4	5	C
TA/14EO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
TA/ 5EO	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
OT/ 9EO	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Seife	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TPP	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Z-NaA	42,0	39,0	37,0	35,0	33,0	30,0	30,0	25,0
Na-Si	3,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	15,0	20,0
Na-OH	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
HEDP	-	-	-	-	-	1,0	-	-
H ₂ O (I)	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7
H ₂ O (II)	9,5	9,8	10,4	9,7	10,0	9,8	10,1	10,5

Tabelle I

Beispiel	Rauchbildung	Zersetzung	Rieseltest	Löslichkeit
A	0,5	15	5	3
B	0,4	14	4	3 - 4
1	0,2	8	3	4
2	0,2	6	3	4
3	0,1	3	2	4
4	0,1	1	2	4 - 5
5	0,1	2	2	5
C	0,1	2	3	6

Tabelle II

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines sprühgetrockneten,
5 schüttfähigen, nichtionische Tenside aus der Klasse
der ethoxylierten Alkohole enthaltenden Waschhilfs-
mittels mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 550
g/l, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige
10 Aufschlammung von 50 bis 65 Gewichtsteilen an wasser-
freien Bestandteilen der Zusammensetzung
A) 15 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid,
B) 8 bis 18 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammen-
setzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,4$,
15 C) 25 bis 55 Gew.-% feinkristalliner, synthetischer
Zeolith vom Typ NaA und/oder NaX,
D) 0 bis 25 Gew.-% Pentanatriumtripolyphosphat,
E) nicht mehr als 3 Gew.-% eines anionischen Tensids
aus der Klasse der Seifen, Sulfonate und Sulfate
20 in 35 bis 50 Gewichtsteilen Wasser von 75 °C bis
90 °C, mittels Düsen bei einem Druck von 35 bis 100
bar in einem Sprühturm versprüht, in dem das im Ge-
genstrom geführte Trocknungsgas eine Eintrittstempe-
ratur von 160 °C bis 240 °C und eine Austrittstempe-
25 ratur von 80 °C bis 95 °C aufweist und wobei der Ge-
halt des den Turm verlassenden Sprühproduktes an bei
130 °C entfernbarem Wasser 9 bis 16 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wäßrige Aufschlammung versprüht, deren
30 wasserfreie Bestandteile die folgende Zusammensetzung
aufweisen:
18 bis 28 Gew.-% der Komponente A,
9 bis 16 Gew.-% der Komponente B,
28 bis 45 Gew.-% der Komponente C,
35 8 bis 20 Gew.-% der Komponente D,
0 bis 2 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der
Klasse der Seifen, Sulfonate und Sulfate.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wäßrige Aufschlammung versprüht, deren
wasserfreie Bestandteile die folgende Zusammensetzung
5 aufweisen:
20 bis 25 Gew.-% der Komponente A,
10 bis 15 Gew.-% der Komponente B,
30 bis 40 Gew.-% der Komponente C,
10 bis 17 Gew.-% der Komponente D,
10 0,1 bis 2 Gew.-% Seife.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man dem wäßrigen Ansatz 0,1 bis 3, vorzugs-
weise 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Be-
15 standteile, einer Hydroxyalkanpolyphosphonsäure in
Form ihrer Alkalimetallsalze zusetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man dem wäßrigen Ansatz bis zu 2 Gew.-%,
20 vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf wasser-
freie Bestandteile, an Natriumhydroxid in Form von
Natronlauge zusetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
25 net daß die wäßrige Aufschlammung 55 bis 63 Gewichts-
teile wasserfreie Bestandteile und 45 bis 37 Ge-
wichtsteile Wasser enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeich-
30 net, daß der Gehalt des Sprühproduktes an bei 130 °C
entfernbarern Wassers 10 bis 15 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeich-
net, daß das Trockengas eine Eintrittstemperatur von
35 170 °C bis 220 °C aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Aufschlämmung bei einem Druck von 40 bis 65 bar versprüht.

5

10

15

20

25

30

35