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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 200 953**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86105031.8**

(22) Anmeldetag: **11.04.86**

(51) Int. Cl.4: **C11D 1/83** , C11D 3/12 , C11D 3/37 , C11D 11/02

(30) Priorität: **20.04.85 DE 3514364**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.12.86 Patentblatt 86/46**

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

(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)
Erfinder: **Andree, Hans, Dr.**
Landrat-Trimborn-Strasse 25
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Berg, Markus, Dr.**
Am Nettchesfeld 56
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(54) Körniges Waschmittel mit verbessertem Reinigungsvermögen.

(57) Ein Waschmittel mit verbesserter Waschkraft gegenüber fetthaltigen Verschmutzungen enthält (a) ein Gemisch in Wasser nur teilweise löslicher nichtionischer Tenside, (b) wasserlösliche Tenside vom Sulfonat-bzw. Sulfat-Typ, (c) Gerüstsalze und (d) sonstige übliche Waschmittelbestandteile. Die Komponente (a) besteht aus (a1) C_{16}-C_{18}-Alkoholen mit 4 bis 6 EO (Ethylenglykolethergruppen), (a2) C_{10}-C_{14}-Alkoholen mit 4 bis 6 EO und (a3) C_{10}-C_{18}-Alkylaminen mit 1 bis 3 EO und ist an einer in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren, körnigen Trägersubstanz adsorbiert. Die Gewichtsverhältnisse betragen (a1) : (a2) : (a3) = 1 : (2 -6) : (0,8 -2,5) und (a) : (b) = 4 : 1 bis 4 : 3. Die Trägersubstanz besteht bevorzugt aus einem sprühgetrockneten Gemisch von 60 bis 80 % Zeolith, 3 -20 % einer -(co)-polymeren Carbonsäure, 0,1 bis 3 % Natriumsilikat sowie Wasser und kann bis zu 40 Gew.-% an nichtionischem Tensid aufnehmen. Die mit dem nichtionischen Tensid imprägnierte Trägersubstanz wird mit weiteren, gegebenenfalls sprühgetrockneten Pulverbestandteilen, welche die übrigen Komponenten enthalten, zu einem homogenen Pulvergemisch vereinigt.

EP 0 200 953 A2

"Körniges Waschmittel mit verbessertem Reinigungsvermögen"

Die Erfindung betrifft ein körniges Waschmittel, das aufgrund einer besonders ausgewählten Kombination wasserlöslicher anionischer Tenside mit wasserunlöslichen nichtionischen Tensiden ein verbessertes Reinigungsvermögen gegenüber öl-und fetthaltigen Anschmutzungen besitzt.

Aus der DE 22 26 925 -A1 (US 3 849 347) ist ein gelartiges Mittel bekannt, mit dem die fettverschmutzten Textilien vorbehandelt werden. Dieses Mittel enthält eine Mischung aus "ölfreundlichen" nichtionischen Tensiden und anionischen Tensiden vom Sulfat-bzw. Sulfonat-Typ. Als nichtionische Komponente werden z. B. mit 3 Mol Ethylenoxid umgesetzte Laurylalkohol-Myristylalkohol-Gemische oder mit 5 Mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol verwendet. Bevorzugtes Aniontensid ist lineares Alkylbenzolsulfonat. Die Anwendung ist jedoch umständlich und zeitraubend, da sie ein vorheriges Auftragen der gelartigen Reinigungsmasse und ein bis zu 30 Minuten dauerndes Liegenlassen des Textilgutes vor dem Einlegen in die Waschmaschine erfordert. In ein übliches, körniges Allzweckwaschmittel lassen sich die Mittel aufgrund ihres gelartigen Charakters meist nur schwierig inkorporieren.

Aus der US 3 925 224 ist bekannt, daß der Zusatz eines wasserunlöslichen Tensids zu Waschmitteln mit einem Gehalt an üblichen wasserlöslichen anionischen, nichtionischen oder zwitterionischen Tensiden zu einer Steigerung der Waschkraft führt. Als Beispiele für das wasserunlösliche Tensid werden ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 15 C-Atomen bzw. Octylphenol mit jeweils 3 Glykolethergruppen (EO) sowie ethoxyliertes Cocosamin mit 2 EO-Gruppen genannt. Die wasserunlöslichen Tenside werden den Waschmitteln bzw. den Waschlaugen als sogenannte "Additive" zugesetzt, die fest oder flüssig sein können. Feste Additive können aus 0,1 bis 60 Gew.-% wasserunlöslichen Tensiden bzw. Gemischen wasserunlöslicher und wasserlöslicher Tenside sowie 99,9 bis 40 Gew.-% Buildersalzen, Füllstoffen, Bleichmitteln oder anderen Waschmittelinhaltsstoffen bestehen. Die Tenside können diesen Materialien trocken zugemischt werden, um eine Aerosolbildung (Pluming) bei der Sprühtrocknung zu vermeiden. Diese Arbeitsweise soll angeblich keine Probleme aufwerfen, da die benötigten Mengen an wasserunlöslichem Tensid gering seien.

Bekanntlich sind nichtionische Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad ölartige Stoffe, die sich nur schwierig in größerer, d. h. 5 - 8 % übersteigender Menge in herkömmliche Waschpulver einarbeiten lassen, da sie deren Rieselfähigkeit verschlechtern. Ein Lösungsvorschlag, wie größere Mengen, insbesondere bis 60 % dieser Tenside bekannten pulverförmigen "Buildern" und Füllstoffen zugemischt werden können, ohne daß sie ihre Rieselfähigkeit einbüßen, ist der US 3 925 224 nicht zu entnehmen. Eine Sprühtrocknung kommt wegen ihrer erhöhten Neigung zur Aerosolbildung in der Abluft der Sprühtürme im allgemeinen nicht in Frage.

Es bestand daher die Aufgabe, ein körniges Waschmittel zu entwickeln, das die Nachteile der vorbekannten Mittel vermeidet und sich durch ein hohes Waschvermögen, insbesondere auch gegenüber fett-und ölhaltigen Verschmutzungen auszeichnet. Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine Darreichungsform zu entwickeln, bei der die waschkraftverstärkenden Zusätze in das Waschmittel inkorporiert sind, ohne daß darunter die Pulverbeschaffenheit leidet bzw. es bei der Herstellung der Mittel zu unerwünschten Abluftproblemen bei der Sprühtrocknung kommt.

Gegenstand der Erfindung, mit der die Probleme gelöst werden, ist ein körniges Waschmittel mit verbessertem Reinigungsvermögen gegenüber öl- und fetthaltigen Verschmutzungen enthaltend eine Tensidkombination aus (a) in Wasser unlöslichen bis teilweise löslichen, nichtionischen Polyglykolethergruppen enthaltenden Tensiden, die an einem körnigen Trägermaterial adsorbiert sind und (b) wasserlöslichen Tensiden vom Sulfonat-Typ und/ oder Sulfat-Typ, enthaltend ferner (c) Gerüstsalze sowie (d) sonstige übliche Waschmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) aus folgenden Bestandteilen besteht:

(a1) ethoxylierten, linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder einfach ungesättigten primären C_{16}-C_{18}-Alkoholen mit durchschnittlich 4 bis 6 Glykolethergruppen,

(a2) ethoxylierten, linearen oder in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten primären C_{10}-C_{14}-Alkoholen mit durchschnittlich 4 bis 6 Glykolethergruppen,

(a3) ethoxylierten N-Monoalkylaminen mit linearen, gesättigten C_{10}-C_{18}-Alkylketten und durchschnittlich 1 bis 3 Glykolethergruppen,

wobei das Gewichtsverhältnis von (a1) : (a2) : -(a3) = 1 : (2 -6) : (0,8 -2,5) beträgt und der Anteil der Komponente (a) en Anteil der Komponente (b) übertrifft.

Die Komponente (a) besteht aus einem Gemisch ausgewählter nichtionischer Tenside, die aufgrund ihres vergleichsweise niedrigen Ethoxylierungsgrades in Wasser nicht oder nur teilweise löslich, wohl aber dispergierbar sind. Ihre HLB-Werte liegen unter 12, meist zwischen 6 und 11,5.

Das unter (a1) aufgeführte nichtionische Tensid leitet sich von primären Fettalkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs ab, die gesättigt, einfach ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein können. Vorzugsweise wird von linearen Fettalkoholen ausgegangen, d. h. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol und deren Gemischen, z. B. Talgfettalkohol. Die durchschnittliche Anzahl an Glykolethergruppen beträgt 4 bis 6, insbesondere 5. Entsprechend der bei Polyglykolethern üblichen statistischen Verteilung handelt es sich um Gemische, die auch Anteile mit geringerem und höherem Ethoxylierungsgrad enthalten können. Das statistische Maximum bzw. der durchschnittliche Ethoxylierungsgrad soll jedoch, wie angegeben, bei 4 bis 6, vorzugsweise bei 5 liegen. Der HLB-Wert der (a1)-Fraktion liegt zwischen 7,5 und 10, vorzugsweise bei 8,2 bis 9,3.

Das unter (a2) aufgeführte nichtionische Tensid leitet sich ebenfalls von Fettalkoholen oder Oxoalkoholen mit 10 bis 14 C-Atomen ab. Vorzugsweise werden lineare Alkohole mit 12 bis 14 C-Atomen als Ausgangsstoffe verwendet, d. h. Laurylalkohol und Myristylalkohol sowie deren Gemische. Brauchbar sind insbesondere aus Cocosfettalkoholen gewonnene C_{12}-C_{14}-Alkoholgemische, wobei der Anteil an kürzerkettigen Alkoholen zweckmäßigerweise unter 5 Gew.-% liegt. Die durchschnittliche Anzahl der Ethylenpolyglykolethergruppen beträgt 4 bis 6, insbesondere 5. Hinsichtlich der statistischen Verteilung der Glykolethergruppen gilt analog das unter Abschnitt (a1) Gesagte. Der HLB-Wert der (a2)-Fraktion liegt zwischen 8, 5 und 12, vorzugsweise zwischen 9 und 11,5.

Das unter (a3) aufgeführte nichtionische Tensid leitet sich von gesättigten primären Alkylaminen mit 10 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen ab, wobei solche Alkylamine besonders bevorzugt sind, deren Alkylgruppen zu mehr als 50 %, insbesondere zu mehr als 65 % aus solchen mit 12 bis 14 C-Atomen bestehen. Geeignet sind neben Synthesealkohol-Gemischen aus Cocosalkoholen gewonnene Gemische, von denen die Fraktion mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt wurde. Die durchschnittliche Anzahl der Glykolethergruppen beträgt 1 bis 3, insbesondere 2. Auch im diesem Falle kann das Ethoxylatgemisch Anteile mit niedrigerem und höherem Ethoxylierungsgrad enthalten, entsprechend einer sich zwangsläufig einstellenden statistischen Verteilung. Der HLB-Wert der (a3)-Fraktion liegt im Bereich von 4 bis 8, vorzugsweise von 5,5 bis 7,5.

Das Gewichtsverhältnis (a1) : (a2) : (a3) beträgt 1 : (2 -6) : (0,8 -2,5), vorzugsweise 1 : (3 -5) : (1 - 2), wobei in dem bevorzugten Bereich ein besonders ausgewogenes Verhältnis hinsichtlich des Reinigungsvermögens besteht, insbesondere gegenüber fettigen und öligen Anschmutzungen.

Die Komponente (b) besteht aus anionischen Tensiden vom Sulfonat-Typ bzw. Sulfat-Typ. Brauchbar sind insbesondere Alkylbenzolsufonate mit linearen Alkylresten, die 10 bis 13, insbesondere 12 C-Atome aufweisen. Weitere bevorzugte Aniontenside sind primäre Alkylsulfate, die sich von linearen Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen ableiten sowie alpha-Sulfofettsäurealkylester, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18, insbesondere 14 bis 18 C-Atomen und Alkanolen mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methanol ableiten. Auch Gemische der vorgenannten Aniontenside sind geeignet, insbesondere Mischungen aus Alkylbenzolsulfonaten und Fettalkoholsulfaten im Gewichtsverhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 sowie Alkylbenzolsulfonaten und alpha-Sulfofettsäureestern im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3. Die genannten Aniontenside kommen im allgmeinen in Form ihrer Natriumsalze zum Einsatz.

Weitere geeignete Aniontenside, die gegebenenfalls anwesend sein können, sind Alkansulfonate, wie sie durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation aus Paraffinkohlenwasserstoffen mit 12 bis 18 bzw. 14 bis 16 C-Atomen erhältlich sind. Brauchbar sind auch die aus endständigen Olefinen durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid und nachfolgende Hydrolyse erhältlichen Olefinsulfonate. Auch andere bekannte Tenside vom Sulfonat-bzw. Sulfat-Typ können gegebenenfalls anwesend sein, jedoch treten sie in ihrer Bedeutung hinter den vorgenannten Typen zurück. Brauchbar sind ferner Seifen von gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen, allerdings verbessern derartige Zusätze die Eigenschaften des Waschmittels nicht wesentlich, weshalb die Mittel vorzugsweise seifenfrei sind.

Der Gehalt der Mittel an anionischen Tensiden ist geringer als ihr Gehalt an nichtionsichen Tensiden. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von nichtionischer Komponente (a) zu anionischer Komponente (b) 4 : 1 bis 4 : 3, insbesondere 3 : 1 bis 3 : 2. In diesem Bereich ist die Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen wie mineralischen

Verschmutzungen besonders ausgeprägt. Der Gehalt des Mittels an den vorgenannten Tensiden beträgt dabei insgesamt 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-%.

Als Gerüstsalze (Komponente c), die in Anteilen von 35 bis 50 Gew.-% vorliegen, kommen synthetische, gebundenes Wasser enthaltende Natriumalumosilikate, vorzugsweise vom Zeolith A-Typ in Frage. Brauchbar sind ferner Zeolith NaX sowie dessen Gemische mit Zeolith NaA, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 %, bezogen auf den Zeolithanteil, liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 Mikron auf und bestehen 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 bis 200 mg CaO/g.

Ein weiterer obligatorischer Bestandteil der Komponente (c) besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure bzw. deren Natrium-oder Kaliumsalz, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw.

Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 sowie in der Zeitschrift "Tenside", 16 (1979), Seiten 82 -89, näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 150 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000.

Ein weiterer Bestandteil der Komponente (c) besteht aus Natriumsilikat der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2,5$ bis $1 : 3,3$. Auch Gemische von Silikaten mit unterschiedlichem Alkaligehalt können verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch aus $Na_2O : SiO_2 = 1 : 2$ und $Na_2O : SiO_2 = 1 : 2,5$ bis 3,3.

Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-%, an polymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren bzw. deren Salzen 0,5 bis 5, vorzugsweise 0.8 bis 4 Gew.-% und an Natriumsilikat 1 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%.

Weitere geeignete Gerüstsalze sind Natriumcarbonat und -sofern gegen die Mitverwendung untergeordneter Mengen an Phosphaten keine Bedenken bestehen -Polyphosphate, insbesondere Pentanatriumtripolyphosphat. Dessen Anteil kann unter den genannten Voraussetzungen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% betragen. In Fällen, wo Phosphate nicht eingesetzt werden können, kommt auch ein Ersatz durch Natriumnitrilotriacetat in Anteilen von beispielsweise 2 bis 10 Gew.-% in Frage. Auch andere bekannte wasserlösliche Phosphatsubstitute können gegebenenfalls mitverwendet werden, beispielsweise Polyacetale der Glyoxylsäure in Form der Natriumsalze.

Zu den Gerüstsalzen (c) zählen ferner die meist in vergleichsweise geringer Menge anwesenden, als sogenannte Co-Builder, Stabilisatoren, Fällungsverhüter (Threshold-Substanzen) wirkenden Sequestrierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen die Ethylendiamintetraessigsäure, die Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z. B. Diethylentriamintetra-(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Polycarbonsäuren bzw. Polyphosphonsäuren kommen üblicherweise in Form der Natrium-bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Ihre Einsatzmenge beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%.

Zu den sonstigen üblichen Waschmittelbestandteilen (Komponente d) zählen vergrauungsverhütende Stoffe, optische Aufheller, Enzyme, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Farb-und Duftstoffe, Biocide, Neutralsalze sowie Stoffe, welche die Pulverbeschaffenheit verbessern.

Geeignete Vergrauungsverhüter sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Geeignet sind ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose.

Geeignete optische Aufheller sind Alkalisalze der 4,4-Bis-(2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-triazinyl-6"-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis--(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstyryl-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in Hüllsubstanzen eingebettet sien, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Bleichkomponente kommen die üblicherweise in Wasch-und Bleichmitteln verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählen bevorzugt Natriumperborat, das als Tetrahydrat oder auch als Monohydrat vorliegen kann, ferner die Perhydrate des Natriumcarbonats (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes. Diese Perhydrate kommen bevorzugt zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz.

Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat in Verbindung mit Bleichaktivatoren als Bleichkomponente in Frage. Zu den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolurile, wie Tetraacetylglykoluril. Weitere Beispiele sind Na-Cyanamid, N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoylphenolsulfonat, insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat. Auch die Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit den Perverbindungen, insbesondere während der Lagerung pulverförmiger Gemische, mit Hüllsubstanzen überzogen sein.

Geeignete Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure sowie gesättigte Fettsäuren mit 18 bis 24 C-Atomen bzw. deren Alkaliseifen. Auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren, z. B. aus Silikonen und Paraffinen sind brauchbar.

Als weitere Bestandteile kommen Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat sowie als Stabilisator für Perverbindungen wirkendes Magnesiumsilikat in Betracht. Weitere Waschhilfsmittel sind Zusätze, welche die Pulverstruktur verbessern, z. B. Alkalisalze oder Toluol-, Cumol-oder Xylolsulfonsäure.

Die der Komponente (d) angehörenden Bestandteile können in Mengen vorliegen, die in bekannten Waschmittelzusammensetzungen allgemein üblich sind. Der Anteil der Vergrauungsinhibitoren beträgt im allgemeinen 0,2 bis 2 Gew.-%, der Anteil der optischen Aufheller 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Der Anteil der Enzyme richtet sich in erster Linie nach ihrer Aktivität. Technische Enzympräparate, die üblicherweise mit Stabilisatoren, Calciumsalzen und Verschnittmitteln vermischt und auf eine bestimmte Aktivität eingestellt werden, kommen üblicherweise in Anteilen von 0,1 bis 2 Gew.-% zum Einsatz. Der Anteil an Perborat beträgt üblicherweise 5 bis 25 Gew.-%. Die Einsatzmengen an Bleichaktivatoren orientiert sich ebenfalls an deren Wirksamkeit. Hochwirksame Aktivatoren, wie Tetraacetylethylendiamin, werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% verwendet. Analog gilt dies auch für Schauminhibitoren, deren Anteil im Falle hochwirksamer Silikonentschäumer allgemein 0,01 bis 0,5 Gew.-%, im Falle wachsartiger bzw. paraffinischer Stoffe bzw. höhermolekularer Fettsäuren bis 2 Gew.-% betragen kann. Der Anteil an Natriumsulfat kann bis 25 Gew.-%, in besonderen Fällen auch noch mehr betragen.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen als körnige Pulver bzw. Pulvergemische vor, die in geeigneter Weise durch Granulieren, Sprühtrocknen, Sprühmischen, Homogenisieren oder durch eine Kombination dieser Arbeitsweisen erhältlich sind. Da die Komponente (a) aus flüssigen, zum Kleben neigenden Verbindungen besteht, die sich aufgrund ihrer Neigung zum "Pluming" nur bedingt für eine Sprühtrocknung eignen, ist es erforderlich, daß sie an einer Trägersubstanz adsorbiert ist. Als Trägersubstanz

eignen sich die Gerüstsalze (c), insbesondere Zeolith, Phosphate, Silikate, Nitrilotriacetat sowie deren Gemische, ferner sprühgetrocknete Gemische aus Gerüstsalzen (c), anionischen Tensiden (b) und sonstigen Bestandteilen (d), soweit diese unter den Bedingungen der Sprühtrocknung beständig sind. Aus Gerüstsalzen bestehende Trägersubstanzen können außerdem Neutralsalze, wie Natriumsulfat, Vergrauungsverhüter, Mg-Silikat sowie zusätzliche Adsorptionsmittel, wie feinteilige Kieselsäure, feinteiliges Aluminiumoxid, Smektittone, Schichtsilikate und Bentonite enthalten. Anstelle von sprühgetrockneten Gemischen können auch durch Aufbaugranulation hergestellte Gerüstsalzgemische als Trägersubstanz für die Komponente (a) dienen. Nach dem Aufbringen der nichtionischen Komponente (a) auf diese Trägermaterialien können die Granulate noch mit adsorbierenden, das Kleben verhindernden Überzügen versehen sein, was beispielsweise durch Pudern mit den vorgenannten feinteiligen Adsorptionsmitteln erfolgen kann.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß 30 bis 100 Gew.-% der Komponente (c) in Form eines Granulates - (c1) vorliegen, enthaltend den Zeolith, das Salz der polymeren bzw. copolymeren Carbonsäure und das Natriumsilikat bzw. einen Teil des insgesamt anwesenden Natriumsilikats. Geeignete Granulate - (c1) weisen die folgende Zusammensetzung auf (in Gew.-%, bezogen auf Grunulat):

60 -80 %, insbesondere 65 -75 % Zeolith,

3 -20 %, insbesondere 4 -15 % Polycarbonsäure-Salz,

0,1 -2 %, insbesondere 0,15 - 1 % Natriumsilikat,

8 -18 %, insbesondere 10 -16 % Wasser, das bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbar ist,

0,5 -5 %, vorzugsweise 2 -4 % Dispersionsstabilisator.

Unter Dispersionsstabilisatoren sind Verbindungen zu verstehen, die dazu verwendet werden, wäßrige bzw. pastenförmige Zeolithaufschlämmungen zu stabilisieren. Sie werden im allgemeinen diesen Aufschlämmungen während ihrer Herstellung bzw. feuchten Filterkuchen zugesetzt und verbleiben auch bei der Weiterverarbeitung in den Zeolithen. Es sei hierzu auf DE 25 27 388 verwiesen. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind Neutralsalze, wie Natriumsulfat, nichtionische Tenside aus der Klasse der ethoxylierten Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 3 bis 10 Glykolethergruppen sowie polymere und copolymere Carbonsäuren. Vorzugsweise besteht der Dispersionsstabilisator aus dem unter (a1) aufgeführten nichtionischen Tensid bzw. einem Teil desselben.

Das Granulat, das vorzugsweise durch Sprühtrocknung hergestellt wird und in der Patentanmeldung P 34 44 960 (D 7180) näher beschrieben ist, weist eine mittlere Korngröße von 0,2 bis 1,2 mm auf und enthält weniger als 2 Gew.-% an staubförmigen Anteilen (Korngröße unter 0,05 mm) sowie nicht mehr als 5 Gew.-% an Grobanteilen (Korngröße über 2 mm). Sein Schüttgewicht beträgt 400 bis 700 g/l. Es zeichnet sich durch ein sehr hohes Adsorptionsvermögen für flüssige bzw. pastenförmige Stoffe aus und eignet sich daher besonders als Trägersubstanz für die nichtionischen Tenside (Komponente a).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt daher das erfindungsgemäße Mittel als ein Gemisch mehrerer Teilpulver vor. Als Teilpulver kommen in Frage:

(I) Ein Teilpulver, bestehend aus dem zuvor beschriebenen Granulat aus Zeolith, (co-)polymerem carbonsaurem Salz, Natriumsilikat, Wasser, dem nichtionischen Dispersionsstabilisator sowie der an diesem Granulat adsorbierten nichtionischen Tensidkomponente (a).

(II) Ein Teilpulver, bestehend aus der anionischen Tensidkomponente (b), den nicht in dem Granulat enthaltenen Gerüstsalzen der Komponente (c) sowie weiteren Waschmittelbestandteilen (d), sowiet diese sich für eine Sprühtrocknung eignen. Hierzu zählen Komplexbildner, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Neutralsalze.

(III) Ein oder mehrere Teilpulver, die solche Bestandteile enthalten, die aus Stabilitätsgründen nicht in unmittelbaren Kontakt mit den Bestandteilen der Teilpulver (I) und - (II) gebracht bzw. nicht sprühgetrocknet werden sollen. Diese Bestandteile umfassen Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Enzyme, Duftstoffe und Biocide. Diese Stoffe werden im allgemeinen gesondert aufbereitet bzw. in eine geeignete Pulver-oder Granulatform überführt und mit den übrigen Teilpulvern vermischt. Flüssige Bestandteile, wie Parfümöle, können auch auf andere körnige Teilpulver, z. B. das Perborat, aufgesprüht und mit diesem zusammen dem Gemisch zugesetzt werden. Auch die Schauminhibitoren werden vorzugsweise

auf eine adsorbierend wirkende Trägersubstanz aufgebracht bzw. in ein wasserlösliches Hüllmaterial eingebettet, um sie gegen Wechselwirkungen mit anderen Pulverbestandteilen und den daraus resultierenden Wirkungsverlust zu schützen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel. Dieses Verfahren besteht darin, daß man ein Granulat der Zusammensetzung (in Gew.-%)

60 -80 %, insbesondere 65 -75 % Zeolith,

3 -20 %, insbesondere 4 -15 % Polycarbonsäure-Salz,

0,1 -2 %, insbesondere 0,15 -1 % Natriumsilikat,

8 -18 %, insbesondere 10 -16 % Wasser, das bei einer Trocknungstemperatur von 145 °C entfernbar ist,

0,5 -5 %, vorzugsweise 2 - 4 % Dispersionsstabilisator

durch Sprühtrocknung herstellt, das Granulat mit dem nichtionischen Tensidgemisch (a) imprägniert und das erhaltene Teilpulver (I) mit einem sprühgetrockneten Teilpulver (II) gemäß vorstehend angegebener Zusammensetzung sowie weiteren Teilpulvern (III) gemäß vorstehend angegebener Zusammensetzung vermischt.

Bei der Herstellung des Teilpulvers (I) ist darauf zu achten, daß dessen Gehalt an Natriumsilikat begrenzt ist. Sofern aus anwendungstechnischen Gründen der Gehalt an Natriumsilikat im Waschmittel wesentlich höher liegt, sollte der überschießende Anteil den übrigen Teilpulvern, insbesondere dem sprühgetrockneten Teilpulver (II) zugeschlagen werden. Höhere Anteile an Natriumsilikat in diesem Granulat als angegeben erhöhen dessen Zerfallzeit bzw. verschlechtern seine Löslichkeit in der Waschlauge. Dadurch verzögert sich die Freisetzung des nichtionischen Tensides, was zu einer Verschlechterung des Waschergebnisses führen kann. Diese Unterteilung des insgesamt anwesenden Natriumsilikats auf zwei verschiedene Teilpulver ist ein weiterer Aspekt der Erfindung.

Weiter Angaben über die Herstellung der Granulates und seine Imprägnierung mit nichtionischen Tensiden sind der DE 34 44 960 (D 7180) zu entnehmen, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch ein hohes Waschvermögen, insbesondere durch eine ausgezeichnete Reinigungskraft gegenüber hartnäckigen fettartigen Anschmutzungen, beispielsweise solchen aus Speise-und Soßenresten, Hautfett, Lippenstift und Wimperntusche aus. Trotz ihres vergleichsweise hohen Gehaltes an flüssigen nichtionischen Tensiden sind sie hervorragend schütt-und rieselfähig und neigen nicht zum Durchfetten von Kartonageverpackungen. Sofern sie nach der bevorzugten Verfahrensweise hergestellt werden, d. h. Adsorbieren des nichtionischen Tensids an dem zuvor hergestellten Granulat aus Zeolith, Polymersäure und Natriumsilikat, wird die Entstehung von Aerosolen in der Abluft der Sprühtürme vollständig vermieden.

Beispiele

Beispiel 1

Nach den Angaben der Patentschrift DE 33 44 960 (D 7180) wurde durch Sprühtrocknung ein saugfähiges Granulat folgender Zusammensetzung hergestellt (GT = Gewichtsteile):

46,7	GT	Zeolith NaX (bezogen auf wasserfreier Substanz)
5,0	GT	Copolymerisat (Natriumsalz)
0,14	GT	Natriumsilikat
1,56	GT	ethoxylierter Talgalkohol (Teil der Komponente a1)
0,6	GT	Natriumsulfat
13,6	GT	Wasser, davon 8,9 GT bei 145 °C entfernbar
67,6	GT	

Der verwendete Zeolith wies eine Partikelgröße von 1 bis 8 Mikron auf, wobei der Anteil über 8 Mikron 6 Gew.-% betrug. Anteile über 20 Mikron lagen nicht vor. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure - (Molverhältnis 7 : 3) mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000 in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht. Als ethoxylierter Fettalkohol wurde ein mit 5 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzter Talgalkohol (30 % Cetylalkohol, 70 % Stearylalkohol) verwendet (entspricht einem Teil der Komponente a1).

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

mm	über 1,6	bis 0,8	bis 0,4	bis 0,2	bis 0,1	unter 0,1
Gew.-%	0	1	37	53	9	0

Das Litergewicht betrug 550 g/l.

67,6 Gewichtsteile des Granulates wurden in einer Sprühmischapparat, bestehend aus einer gegen die Horizontale geneigten, mit Mischorganen und Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit einer geschmolzenen Mischung nichtionischer Tenside besprüht. Die Temperatur des Granulats betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 50 °C. Das Tensidgemisch bestand aus 4,1 Gewichtsteilen Talgalkohol mit 5 EO (restlicher Anteil der Komponente a1), 20 Gewichtsteilen eines Laurylalkohol-Myristylalkohol-Gemisches (2 : 1) mit 5 EO - (Komponente a2) und 8,3 Gewichtsteilen Cocosalkylamin + 2 EO (C_{12}-C_{18}-Gemisch, mittlere Kettenlänge $C_{13,5}$). Nach dem Abkühlen wurde eine nichtklebendes, körniges Produkt erhalten, dessen Rieselfähigkeit trotz eines Gehaltes an insgesamt 34 Gew.-% flüssigem nichtionischem Tensid ausgezeichnet war. Das Schüttgewicht betrug 740 g/l.

30 Gewichtsteile des mit dem nichtionischen Tensid imprägnierten Granulats (Teilpulver I) wurde mit 54,7 Gewichsteilen eines sprühgetrockneten Pulvers (Teilpulver II) vermischt, enthaltend Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumtripolyphosphat, Natrium-Ethylendiamintetra-methylenphosphat (EDTMP), Celluloseether, Natriumsilikat, optische Aufheller und Natriumsulfat. An weiteren Pulverbestandteilen wurden granulierte Enzyme granulierter Silikonentschäumer, Natriumperborat und granuliertes Tetraacetylethylendiamin (TAED) zugemischt. Diese pulverförmigen bzw. granularen Bestandteile werden unter dem Begriff "Teilpulver III" zusammengefaßt, deren Anteil insgesamt 15,3 Gewichtsteile beträgt.

Die Zusammensetzung des Mittels lautete (in Gew.-%)

C_{16}-C_{18}-Alkohol + 5 EO	1,7
C_{12}-C_{14}-Alkohol + 5 EO	6,0
C_{12}-C_{18}-Alkylamin + 2 EO	2,5
Na-Dodecylbenzolsulfonat	5,0
Zeolith (wasserfrei)	14,0
Acrylsäure-Maleinsäure-Copol.	1,5
Na-Tripolyphosphat	20,0
EDTMP	0,3
Natriumsilikat (davon 0,04 % im Granulat)	4,0
Celluloseether	0,5
optische Aufheller	0,2
Enzym	0,5
Entschäumer (Silikonanteil 30 %)	0,3
Natriumperborat	12,0
TAED	2,5
Natriumsulfat	18,8
Wasser	10,5

Es wurden Vergleichsversuche mit künstlich angeschmutzten Textilproben durchgeführt. Die unter reproduzierbaren Bedingungen auf Baumwolltextilien aufgebrachten Anschmutzungen bestanden aus Make-up-Creme, Wimperntusche und Lippenstift. Die Proben wurden zusammen mit 3 kg Ballastwäsche in handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen (Aufnahmefähigkeit 4 kg Trockenwäsche) eingebracht und bei Temperaturen von 60 °C und 95 °C gewaschen (Pflegeleichtprogramm bzw. Kochwaschprogramm sowie 20 Minuten Vorwäsche bei 25 °C). Die Waschdauer einschließlich Aufheizung im Hauptwaschgang betrug 40 Minuten, die Waschmittelkonzentration 7,5 g/l, das Verhältnis von Textilmenge (in kg) zu Waschlauge (in Liter) betrug 1 : 5, die Wasserhärte des Leitungswasser 16 °dH (160 mg CaO pro Liter). Nach dreimaligem Nachspülen wurde geschleudert, getrocknet und der Remissionswert der Proben photometrisch ermittelt. Die Ergebnisse (Tabelle II) sind Mittelwerte aus 5 Waschversuchen mit jeweils 6 Abmusterungen.

Zum Vergleich wurden Waschmittel herangezogen, die bei sonst unveränderter Zusammensetzung folgende Tenside enthielten (siehe Tabelle I):

Tabelle I

	Versuch 1	2	3	4
Na-Dodecylbenzolsulfonat	8,0	5,0	13,2	-
Talgalkohol + 5 EO	2,0	2,0	-	-
Talgalkohol + 15 EO	5,0	7,2	-	13,2
Cocosalkylamin + 2 EO	-	-	2,0	2,0

Die Talgalkohol-bzw. Cocosalkylreste waren hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung mit den im Beispiel eingesetzten identisch. Die Zusammensetzungen Versuch 1 und 2 entsprechen den Tensidzusammensetzungen handelsüblicher Hochleistungswaschmittel. Versuch 3 und 4 entsprechen Mitteln gemäß US 3 925 224.

Die Ergebnisse sind Tabelle II zu entnehmen. Die Note 1 bedeutet die höchste, 6 die schlechteste Bewertung. Die verbesserte Waschkraft der erfindungsgemäßen Mittel kommt insbesondere im 60 °C-Waschbereich zum Ausdruck.

Tabelle II

	Make-up		Lippenstift		Wimperntusche		Mittelwert	
	60°	95°	60°	95°	60°	95°	60°	95°
Beispiel 1	1,23	1,01	1,42	1,00	1,60	1,30	1,42	1,10
Versuch 1	2,28	1,44	1,58	1,03	1,95	1,36	1,83	1,27
Versuch 2	1,82	-	1,51	-	1,78	-	1,70	-
Versuch 3	1,78	-	2,03	-	2,21	-	2,01	-
Versuch 4	1,68	-	1,82	-	2,06	-	1,85	-

Ansprüche

1. Körniges Waschmittel mit verbessertem Reinigungsvermögen gegenüber öl-und fetthaltigen Verschmutzungen, enthaltend eine Tensidkombination aus (a) in Wasser unlöslichen bis teilweise löslichen, nichtionischen, Polyglykolethergruppen enthaltenden Tensiden, die zu einem körnigen Trägermaterial adsorbiert sind und (b) wasserlöslichen Tensiden vom Sulfonat-Typ und/oder Sulfat-Typ, enthaltend ferner (c) Gerüstsalze sowie (d) sonstige übliche Waschmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) aus folgenden Bestandteilen besteht:

(a1) ethoxylierten, linearen, bzw. in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder einfach ungesättigten primären C_{16}-C_{18}-Alkoholen mit durchschnittlich 4 bis 6 Glykolethergruppen,

(a2) ethoxylierten, linearen bzw. in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten primären C_{10}-C_{14}-Alkoholen mit durchschnittlich 4 bis 6 Glykolethergruppen,

(a3) ethoxylierten N-Monoalkylaminen mit linearen, gesättigten C_{10}-C_{18}-Alkylketten und durchschnittlich 1 bis 3 Glykolethergruppen,

wobei das Gewichtsverhältnis von (a1) : (a2) : (a3) = 1 : (2 -6) : (0,8 -2,5) beträgt und der Anteil der Komponente (a) den Anteil der Komponente (b) übertrifft.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) 4 : 1 bis 4 : 3 und der Gesamtgehalt an (a) und (b) 10 bis 25 Gew.-% beträgt.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsverhältnisse von (a1) : -(a2) : (a3) = 1 : (3 -5) : (1 -2), von (a) : (b) = 3 : 1 bis 3 : 2 und der Gesamtgehalt an (a) und (b) 12 bis 20 Gew.-% betragen.

4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) aus Alkylbenzolsulfonat mit linearen C_{10}-C_{13}-Alkylketten, primären Alkylsulfaten mit linearen $C_{12}C_{18}$-Alkylketten oder alpha-Sulfofettsäurealkylestern, abgeleitet von gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäuren und C_1-C_3-Alkanolen sowie Gemischen der genannten Tenside in Form der Natriumsalze bestehen.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 7 bis 14 Gew.-% der Komponente (a) und 3 bis 7 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat enthält.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 30 bis 100 Gew.-% der Gerüstsalze (c) in Form eines Granulates (c1) vorliegen, das aus 60 bis 80 Gewichtsteilen feinkristallinem, synthetischem Zeolith NaA und/oder NaX, 0,1 bis 2 Gewichtsteilen Natriumsilikat der Zusammensetzung Na_2O : SiO_2 = 1 : 2 bis 1 : 3,5, 3 bis 20 Gewichtsteilen eines Copolymeren aus (Meth-)Acrylsäure und Maleinsäure, 8 bis 18 Gewichtsteile bei 145 °C entfernbares Wasser und 0,5 bis 5 Gew.-% eines Dispersionsstabilisators besteht.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionische Komponente (a) an dem Granulat (c1) gemäß Anspruch 6 adsorbiert ist.

8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem Gemisch mehrerer Teilpulver besteht, wobei ein Teilpulver (I) aus dem Granulat (c1) mit daran adsorbierter Komponente (a) besteht, ein sprühgetrocknetes Teilpulver (II) aus der Komponente (b), den Gerüstsalzen (c), soweit diese nicht bereits Bestandteil des Granulates (c1) sind, und sprühgetrocknungsfähigen Bestandteilen der Komponente (d) besteht, und daß mindestens ein Teilpulver (III) vorliegt, das die sonstigen, nicht zur Sprühtrocknung geeigneten Waschmittelbestandteile, ausgewählt aus (d), umfaßt.

9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% an Natriumtripolyphosphat enthält, das ein Bestandteil des Teilpulvers -(II) ist.

10. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man an einem durch Sprühtrocknung hergestellten Granulat (c1) die nichtionische Tensidkomponente -(a) adsorbiert, das erhaltene Teilpulver (I) mit einem durch Sprühtrocknung hergestellten Teilpulver -(II), welches die Tensidkomponente (b), die nicht im Granulat (c1) enthaltenen Gerüstsalze (c) sowie weitere zur Sprühtrocknung geeignete Bestanteile der Komponente (d) enthält, sowie mit den restlichen zur Komponente (d) zählenden Bestandteilen vermischt.