

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 11 D 3/20
C 11 D 1/66
C 11 D 11/02
C 11 D 17/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

630 114

②1 Gesuchsnummer: 14498/77

②2 Anmeldungsdatum: 25.11.1977

③0 Priorität(en): 26.11.1976 GB 49425/76

②4 Patent erteilt: 28.05.1982

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 28.05.1982⑦3 Inhaber:
Unilever N.V., Rotterdam (NL)⑦2 Erfinder:
Raymond John Wilde,
Bromborough/Wirral/Merseyside (GB)⑦4 Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤4 Pulverförmige Waschmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑤7 Das neue pulverförmige Waschmittel weist eine Schüttdichte von 0,30 bis 0,45 g/l auf. Es enthält neben anorganischen Waschpulverbestandteilen 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines Mono- oder Dialkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure der Formel $R \cdot CH(COOH) \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$, worin n 0 oder 1 und R eine primäre oder sekundäre geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Es kann zusätzlich 5 bis 15 Gewichtsprozent eines nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels enthalten.

Hergestellt wird das Mittel durch Sprühtrocknen einer wässrigen Aufschlämmung der benötigten Ingredienzien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Pulverförmiges Waschmittel einer Schüttdichte von 0,30 bis 0,45 g/l mit anorganischen Waschpulverbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,5 bis 5 Gewichtsprozent eines Mono- oder Dialkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel $R \cdot CH(COOH) \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$ enthält, wobei n 0 oder 1 und R eine primäre oder sekundäre geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 5 bis 15 Gewichtsprozent eines nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels enthält.

3. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäss Anspruch 1 unter Sprühtrocknen einer wässrigen Aufschlammung mit anorganischen Waschpulverbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschlammung, die 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das sprühgetrocknete Pulver, eines Mono- oder Dialkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel $R \cdot CH(COOH) \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$ enthält, worin n 0 oder 1 und R eine primäre oder sekundäre geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschlammung, die zusätzlich bis zu 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das sprühgetrocknete Pulver, eines nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels enthält, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschlammung, die zusätzlich 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das sprühgetrocknete Pulver, eines nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels enthält, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschlammung, die zusätzlich einen C₈- bis C₁₈-Alkohol, äthoxyliert mit durchschnittlich 5 bis 15 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol, als nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel enthält, durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschlammung, die zusätzlich ein nicht-ionisches grenzflächenaktives Mittel mit einem hydrophob/lipophilen Gleichgewicht von bis zu 13 enthält, durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft pulverförmige Waschmittel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Einführung von Textilwaschmittelpulvern auf der Grundlage nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel hat für die Industrie eine Reihe von Problemen aufgeworfen. Nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel sind flüchtig und recht leicht oxydierbar, zwei Eigenschaften, die sie zur Einarbeitung in einen Seifenmischerbrei, der sprühgetrocknet werden soll, nicht besonders geeignet machen. Dieses Problem hat die meisten der grossen Hersteller veranlasst, mit Verfahren zur Herstellung von Pulvern auf der Basis nichtionischer grenzflächenaktiver Mittel zu experimentieren, bei denen das grenzflächenaktive Mittel nicht durch den Sprühtrocknungsturm geführt wird. Die Patentliteratur ist voll von Vorschlägen zum Einarbeiten nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel in Pulver nach Trockenmischverfahren, wie Granulieren, Nudelbildung oder nach Verfahren, bei denen die nicht-ionische Komponente in geschmolzener oder gelöster Form auf ein geeignetes, gewöhnlich sprühgetrocknetes Absorptionsmittel gesprüht wird.

Im Falle des Sprühens besteht ein möglicher Nachteil darin, dass das imprägnierte Absorptionsmittel eine ziemlich hohe Schüttdichte hat.

Andererseits haben die grossen Hersteller hohe Investitionen bei der Sprühtrocknungskapazität und haben daher Grund, diese Kapazität in höchstmöglichem Masse auszunutzen.

Daher wurden, wenngleich die zuvor erwähnten «Trockenmisch»- und «Aufsprüh»-Methoden theoretisch attraktiv erscheinen, in der Praxis die wenigen auf dem Markt befindlichen Pulver auf der Basis nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel im allgemeinen nach der Sprühtrocknungstechnik hergestellt. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Unzulänglichkeiten hat das Sprühtrocknen der Aufschlämungen auf der Basis nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel einen weiteren Nachteil, der überwunden werden muss – die erhaltenen Pulver neigen dazu, eine zu hohe Schüttdichte zu haben (0,55–0,60 g/l).

So tritt, welcher Weg der Verarbeitung von Pulvern auf der Grundlage nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel auch gewählt wird, das Trockenmischen, Aufsprühen oder Sprühtrocknen, das gleiche Problem auf – überhöhte Schüttdichte.

Nun wurde eine Gruppe von Verbindungen gefunden, die dazu beitragen kann, die Schüttdichte sprühgetrockneter Breie mit einem Gehalt anorganischer Materialien und insbesondere solcher Breie, die nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel enthalten, herabzusetzen.

Das erfindungsgemässe pulverförmige Waschmittel ist im vorangehenden Patentanspruch 1, das Verfahren zur Herstellung des genannten Mittels im vorangehenden Patentanspruch 3 charakterisiert. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind solche, wie sie in der GB-PS 1 293 753 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäss verwendeten Dicarbonsäuren sind bekannte Verbindungen. Sie können nach Standardverfahren hergestellt werden, wozu die Kondensation eines geradkettigen Olefins mit Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid zu einer Alken-1,2-dicarbonsäure oder mit Malonsäure zu einer Alken-1,1-dicarbonsäure gehört. Alkan- und Alken-1,1-dicarbonsäuren können nach einer Standard-Malonestersynthese hergestellt werden.

Wie bereits erwähnt, tragen diese Dicarbonsäuren dazu bei, die Schüttdichte der anorganischen Materialien und insbesondere anorganischen Materialien und nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittel enthaltenden Detergensaufschlämungen herabzusetzen. Solche Materialien können Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat, Natriumsilikat mit unterschiedlichen Natriumoxid/Siliciumdioxid-Verhältnissen und Natriumsulfat oder Gemische dieser Materialien sein.

Die Alkohole, aus denen die nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittel hergestellt werden können, können primäre oder sekundäre Alkohole mit geraden oder verzweigten Kohlenstoffketten sein. Die Zahl der Kohlenstoffatome liegt im allgemeinen zwischen etwa 7 und etwa 24, vorzugsweise zwischen etwa 8 und 18 und insbesondere bevorzugt zwischen etwa 12 und 16. Diese Alkohole können die sogenannten synthetischen Alkohole sein, hergestellt nach dem gut bekannten Ziegler- oder Oxo-Verfahren, oder die sogenannten natürlichen Alkohole.

Die Alkoxylierungsreaktion erfolgt auf herkömmliche Weise, im allgemeinen unter Einsatz von Äthylenoxid oder Propylenoxid. Der Grad der Äthoxylierung kann stark variieren, sowohl von einem Hydrophoben zum anderen und sogar bei Verwendung eines einzigen Hydrophoben. So sind Äthylenoxiddketten mit bis herab zu 1 und mehr als 20 Äthylenoxideinheiten recht oft in nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mitteln anzutreffen (wenngleich 5 bis 15 der bevorzugte Bereich ist) und sind hier anwendbar.

Die Wahl der Kohlenstoffkettenlänge des Hydrophoben und die Kettenlänge der hydrophoben Alkoxykette wird weitgehend durch die erforderlichen oder gewünschten Detergenseigenschaften des Moleküls bestimmt. Die Beziehung zwischen der Kettenlänge des hydrophoben Teils des Moleküls und der des hydrophilen Teils können zahlenmässig als hydrophil/lipophiles Gleichgewicht (hlG) ausgedrückt werden. Eine Näherungsweise und einfache Weise der Bestimmung des hlG-Wertes ist die Verwendung des Ausdrucks

$$\text{hlG} = \frac{\text{Gewichtsprozent Äthylenoxid}}{5}$$

Nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel, die zur Verwendung in Hochleistungs-Textilwaschpulvern geeignet sind, haben im allgemeinen einen hlG-Wert im Bereich bis zu 13, wenngleich hlG-Werte ausserhalb dieses Bereichs nicht ausgeschlossen sind.

Ein weiterer Faktor bei der Wahl des nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels ist der, dass Alkohole sowohl mit kurzer Kohlenstoff- als auch kurzer Äthoxylkettenlänge verhältnismässig tief siedend und sich unter den in einem Sprühtrocknungsturm herrschenden Bedingungen verflüchtigen können.

Daher werden Alkohole mit weniger als etwa 8 Kohlenstoffatomen normalerweise nicht gewählt, es sei denn, ihre Äthoxykette enthält wenigstens etwa 8 Äthylenoxideinheiten.

Bevorzugte Alkohol-äthoxylate zur Verwendung gemäss der Erfindung leiten sich von den folgenden Reihen ab.

Tergitole, die eine Reihe von äthoxylierten sekundären Alkoholen darstellen, insbesondere Tergitol 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12 und 15-S-15, die Äthoxylate eines Gemischs von C₁₁₋₁₅-Alkoholen darstellen, und Tergitol 45-S-7, 45-S-15, die Äthoxylate eines Gemischs von C₁₄₋₁₅-Alkoholen darstellen, wobei sich der Grad der Äthoxylierung aus dem folgenden ergibt.

Äthoxylate primärer Alkohole, hergestellt nach dem Oxo-Verfahren, mit etwa 20% α -verzweigtem Material, im Handel unter den Bezeichnungen Dobanole und Neodole, insbesondere Dobanol und Neodol 25-7, 25-9, 25-12 und 25-15, die Äthoxylate eines Gemischs von C_{12-C15}-Alkoholen sind, und Dobanol 45-7, 45-9, 25-12 und 25-15, die Äthoxylate eines Gemischs von C₁₄₋₁₅-Alkoholen sind.

Ukanile, die eine Reihe von Äthoxylaten von Oxo-Alkoholen mit etwa 40% α -alkylverzweigtem Material darstellen, hergestellt durch Äthoxylierung von beispielsweise Acropolen, insbesondere Acropol 35, einem C_{13-C15}-Alkoholgemisch.

Synperonics, eine Reihe äthoxlierter Alkohole mit 45 bis 55% Alkylverzweigung, überwiegend Methylverzweigung, insbesondere solche auf der Grundlage eines C₁₃₋₁₅-Alkoholgemischs und äthoxyliert zu 7, 9, 11 und 15 Äthylenoxideinheiten.

Alfole, die Äthoxylate primärer Ziegler-Alkohole, aus der oxydativen Polymerisation von Äthylen stammend, darstellen, insbesondere Alfol 12/14-7, 12/14-9, 12/14-12, 12/14-15 und Alfol 14/12-7, 14/12-9, 14/12-12, 14/12-15, die Äthoxylate von Gemischen von C₁₂- und C₁₄-Alkoholen sind. Äthoxylate primärer Oxo-Alkohole, zu etwa 50% verzweigt, hauptsächlich α -Methyl, gelegentlich als Liale bezeichnet und aus Olefinen hergestellt.

Lutensole, die eine Reihe von C₁₃₋₁₅-Alkoholäthoxylaten darstellen, hergestellt nach dem Oxo-Verfahren aus einem Olefin, hergestellt durch Polymerisation von Äthylen, insbesondere Lutensol AO 8 und 12.

Der erforderliche hlG-Wert kann nicht nur durch Auswahl der Kohlenstoffkettenlänge des hydrophoben Bestandteils und der Länge der Äthylenoxykette in einem einzelnen oder praktisch einzelnen Material erzielt werden (aufgrund der Natur des Herstellungsverfahrens sind alle nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittel, von denen gesprochen wird, als ob sie Einzelsubstanzen wären, in Wirklichkeit Gemische). Es kann auch erreicht werden, indem zwei «nicht-ionische Substanzen» stark unterschiedlicher hlG-Werte frei gewählt und gemischt werden. Diese Lösung ist in der GB-Patentanmeldung 16 641/76, der NL-Patentanmeldung 74 13 522 und 74 06 003 beschrieben. Es ist auch möglich, den erforderlichen oder gewünschten hlG-Wert durch «Abstreifen» gewisser Kettenlängen von einem Gemisch nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel zu erzielen, wie in den auf der USSN 453 464 und der US-PS 3 682 849 basierenden Anmeldungen beschrieben.

Weitere Komponenten der Waschmittel können dem Brei zugesetzt oder in das sprühtrocknete Grundpulver je nach ihrer bekannten Eignung für ein Sprühtrocknungsverfahren nachdosiert werden. Beispiele für solche Komponenten sind oxydierende Bleichmittel, wie Natriumperborat und Percarbonat, gegebenenfalls mit bleichenden Vorstufen, wie Tetraacetyläthylendiamin und Tetraacetylglukoluril, Schaumunterdrücker, wie Siliconöle, Alkylphosphate und mikrokristalline Wachse und deren Kombinationen, Schmutz suspendierende Mittel, wie Natriumcarboxymethylcellulose, Celluloseäther und Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid mit Äthylen oder Methylvinyläther, Enzyme, wie sie unter den Bezeichnungen «Alcalase» und «Esperease» (SP72) vertrieben werden, und Fluoreszenzmittel und Alkyläthanolamid.

Diese herkömmlichen, gegebenenfalls zuzusetzenden Komponenten der Waschmittel können zusammen in einer Menge von 15 bis 50 Gewichtsprozent der fertigen Mittel vorliegen, wenn ein oxydierendes Bleichmittel zugegen ist, oder in erheblich grösseren Mengen in Abwesenheit eines solchen Bleichmittels.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter beschrieben.

Beispiel 1

Zwei Aufschlammungen der folgenden Zusammensetzung wurden hergestellt:

	Gewichtsteile	
	A	B
Natriumtripolyphosphat	33,0	33,0
wasserfreies, alkalisches Silikat	5,0	5,0
Natriumsulfat	12,8	12,8
Natriumcarboxymethylcellulose	0,5	0,5
Fluoreszenzmittel	0,6	0,6
Natriumhexadecenylsuccinat	–	2,0
Wasser	52,0	50,0

Die Aufschlammungen wurden dann belüftet und sprühtrocknet. Die Schüttdichten der anfallenden Pulver waren:

	A	B
Schüttdichte (g/l)	0,51	0,32

Das aus der Aufschlämmung B hergestellte Pulver wurde dann mit einem Gemisch von 10,7 Teilen Synperonic 7ÄO und 1,5 Teilen Talgäthanolamid besprüht. Das erhaltene Gemisch wurde dann mit 29,5 Teilen Natriumpercarbonat versetzt und ergab ein voll befriedigendes Hochleistungs-Waschmittelerzeugnis.

Beispiel 2

Zwei Aufschlämmungen, zur folgenden Rezeptur hergestellt:

	Gewichtsprozent	
	A	B
primärer, mit durchschnittlich 7 Mol Äthylenoxid äthoxylierter C ₁₄₋₁₅ -Alkohol	16,8	16,8
Natriumtripolyphosphat	30,0	30,0
Natriumhexadecenylsuccinat	-	2,0

4

Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O, 2:0)	10,0	10,0
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0	1,0
Kokosnussmonoäthanolamid	1,5	1,5
Wasser und verschiedene		
5 Minderbestandteile	Rest zu 100	

Die Aufschlämmungen wurden dann belüftet und sprühgetrocknet. Die Schüttdichten der erhaltenen Pulver waren

10

	A	B
Schüttdichte (g/l)	0,51	0,32

15

Die durch die Verwendung von Natriumhexadecenylsuccinat zu erzielende Herabsetzung der Schüttdichte ist deutlich zu erkennen.