



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.<sup>3</sup>: 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

⑯1 Gesuchsnummer: 14498/77

⑯3 Inhaber:  
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

⑯2 Anmeldungsdatum: 25.11.1977

⑯2 Erfinder:  
Raymond John Wilde,  
Bromborough/Wirral/Merseyside (GB)

⑯3 Priorität(en): 26.11.1976 GB 49425/76

⑯4 Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑯4 Patent erteilt: 28.05.1982

⑯5 Patentschrift  
veröffentlicht: 28.05.1982

**⑮ Pulverförmige Waschmittel und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

⑯7 Das neue pulverförmige Waschmittel weist eine Schütt-dichte von 0,30 bis 0,45 g/l auf. Es enthält neben an-organischen Waschpulverbestandteilen 0,5 bis 5 Gewichts-prozente eines Mono- oder Dialkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure der Formel R • CH(COOH) • (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> • 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 Gewichtsprozente eines nicht-ionischen grenzflächenaktiven Mittels enthalten.

Hergestellt wird das Mittel durch Sprührocknen ei-ner wässrigen Aufschlämmung der benötigten Ingredien-zien.

## 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·CH(COOH)·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·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 Sprührocknen einer wässrigen Aufschämmung mit anorganischen Waschpulverbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Aufschämmung, die 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das sprühgetrocknete Pulver, eines Mono- oder Dialkalimetall- oder Ammoniumsalzes einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel R·CH(COOH)·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·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 Aufschämmung, 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 Aufschämmung, 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 Aufschämmung, die zusätzlich einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-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 Aufschämmung, 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 Sprührocknungsturm 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 Sprührocknungskapazität und haben daher Grund, diese Kapazität in höchstmöglichen Massen 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 Sprührocknungs-technik hergestellt. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Unzulänglichkeiten hat das Sprührocknen der Aufschämmungen auf der Basis nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel einen weiteren Nachteil, der überwunden werden muss – die erhaltenen Pulver neigen dazu, eine zu hohe Schütt-dichte 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 Sprüh-trocknen, das gleiche Problem auf – überhöhte Schütt-dichte.

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 erfindungsgemäße 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 anorganische Materialien und insbesondere anorganische Materialien und nicht-ionische grenzflächenaktive Mittel enthaltenden Detergensaufschämmungen herabzusetzen. Solche Materialien können Natrium-tripolyphosphat, 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 Äthoxylierungsreaktion 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 Äthylenoxidketten 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 Alkoxycykette 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

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

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 Äthoxylatkettenlänge verhältnismässig tief sieden und sich unter den in einem Sprühgetrocknungsturm herrschenden Bedingungen verflüchtigen können.

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

Bevorzugte Alkohol-äthoxylate zur Verwendung gemäss der Erfundung 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 Gemisches von C<sub>11-15</sub>-Alkoholen darstellen, und Tergitole 45-S-7, 45-S-15, die Äthoxylate eines Gemisches von C<sub>14-15</sub>-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 Dobanol und Neodole, insbesondere Dobanol und Neodol 25-7, 25-9, 25-12 und 25-15, die Äthoxylate eines Gemisches von C<sub>12-C<sub>15</sub></sub>-Alkoholen sind, und Dobanol 45-7, 45-9, 25-12 und 25-15, die Äthoxylate eines Gemischs von C<sub>14-15</sub>-Alkoholen sind.

Ukanile, die eine Reihe von Äthoxylaten von Oxo-Alkoholen mit etwa 40% α-alkylierter Material darstellen, hergestellt durch Äthoxylierung von beispielsweise Acropolen, insbesondere Acropol 35, einem C<sub>13-C<sub>15</sub></sub>-Alkoholgemisch.

Synperonics, eine Reihe äthoxylierter Alkohole mit 45 bis 55% Alkylverzweigung, überwiegend Methylverzweigung, insbesondere solche auf der Grundlage eines C<sub>13-15</sub>-Alkoholgemischs und äthoxyliert zu 7, 9, 11 und 15 Äthylenoxideinheiten.

Alfole, die Äthoxylate primärer Ziegler-Alkohole, aus der oxydatischen 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 C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-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 C<sub>13-15</sub>-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 sprühgetrocknete Grundpulver je nach ihrer bekannten Eignung für ein Sprühgetrocknungsverfahren nachdosiert werden. Beispiele für solche Komponenten sind oxydierende Bleichmittel, wie Natriumperborat und Percarbonat, gegebenenfalls mit bleichenden Vorstufen, wie Tetraacetyläthylendiamin und Tetraacetylglykouril, Schaumunterdrücker, wie Siliconöle, Alkylphosphat und mikrokristalline Wachse und deren Kombinationen, Schmutz suspendernde Mittel, wie Natriumcarboxymethylcellulose, Celluloseäther und Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid mit Äthylen oder Methylvinyläther, Enzyme, wie sie unter den Bezeichnungen «Alcalase» und «Esperase» (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 Erfundung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter beschrieben.

### Beispiel 1

Zwei Aufschlammungen der folgenden Zusammensetzung wurden hergestellt:

	Gewichtsteile	
	A	B
50		
Natriumtripolyphosphat	33,0	33,0
wasserfreies, alkalisches Silikat	5,0	5,0
Natriumsulfat	12,8	12,8
Natriumcarboxymethylcellulose	0,5	0,5
55		
Fluoreszenzmittel	0,6	0,6
Natriumhexadecenylsuccinat	—	2,0
Wasser	52,0	50,0

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

	A	B
65 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.

Natriumsilikat ( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , 2:0)	10,0	10,0
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0	1,0
Kokosnussmonoäthanolamid	1,5	1,5
Wasser und verschiedene		
5 Minderbestandteile		Rest zu 100

*Beispiel 2*  
Zwei Aufschlämmungen, zur folgenden Rezeptur hergestellt:

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

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

	A	B
Schüttdichte (g/l)	0,51	0,32

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