

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83112669.3

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/12**
C 11 D 3/00

⑱ Anmeldetag: 16.12.83

⑳ Priorität: 24.12.82 DE 3248022

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.84 Patentblatt 84/31

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

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

⑦② Erfinder: **Krings, Peter, Dr.**
Wedelstrasse 72
D-4150 Krefeld(DE)

⑦② Erfinder: **Berg, Markus, Dr.**
Am Nettchesfeld 56
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑦② Erfinder: **Vogt, Günther, Dr.**
Bruckner Strasse 13
D-4154 Tönisvorst(DE)

⑤④ **Sprühgetrocknetes Mehrkomponenten-Waschmittel.**

⑤⑦ Ein phosphatfreies Waschmittel, das als Phosphatsubstitut 30 bis 50 Gew.-% eines zum Kationenaustausch befähigten Natriumalumosilikates mit verbesserter Dispergierbarkeit in der Waschlauge enthält, wird durch Mischen von zwei durch Heißsprühtrocknung hergestellten Pulverkomponenten erhalten. Die 1. Pulverkomponente gewinnt man durch Sprühtrocknen einer bei der Synthese des Alumosilikates als Filterkuchen anfallenden wäßrigen Paste, die neben dem Alumosilikat noch untergeordnete Anteile an Natriumsulfat, nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls Phosphonsäuren enthält. Zur Herstellung der 2. Pulverkomponente versprüht man einen pastenförmigen Ansatz, der neben dem filterfeuchten Alumosilikat die Hauptmenge der Tenside, weitere Gerüstsalze und sonstige der Sprühtrocknung zugängliche Waschmittelbestandteile aufweist. Als weitere Pulverbestandteile können Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme und Schauminhibitoren sowie Duftstoffe zuge-mischt werden.

Henkelstraße 67
4 000 Düsseldorf, den 17.12.1982

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
DR.Wa/Pr

- 1 -

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6472 EP

"Sprühgetrocknetes Mehrkomponenten-Waschmittel"

Aus der DE-AS 24 12 837 sind phosphatarme bzw. phosphat-
5 freie Waschmittel mit einem Gehalt an Alkalialumosilikaten
bekannt, welche Phosphat ganz oder teilweise als Wasch-
mittelbuilder zu ersetzen vermögen. Es handelt sich dabei
vorzugsweise um feinkristalline, synthetisch hergestellte,
wasserunlösliche, gebundenes Wasser enthaltende Natrium-
10 alumosilikate der Formel



die ein Calciumbindevermögen von 50 bis 200 mg insbe-
sondere von wenigstens 100 mg/g CaO Aktivsubstanz (AS)
aufweisen. Diese können, wie es heißt, nach allen in
15 der Technik bekannten Verfahren zu Waschmitteln von
pulveriger bis körniger Beschaffenheit verarbeitet wer-
den. Näher offenbart sind Verfahren, bei denen pulvrige,
d.h. zuvor getrocknete Alumosilikate entweder mit den
anderen Waschmittelbestandteilen, auch öligen bis
20 pastenförmigen, vermischt bzw. in pulvriger Form in
wäßrige Aufschlämmungen (Slurries) der übrigen Wasch-
mittelbestandteile eingearbeitet und anschließend
sprühgetrocknet werden. Die gleiche Arbeitsweise wird
in der jüngeren DE-AS 24 22 655 vorgeschlagen. Der
25 Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß die als

...

feuchte Filterkuchen anfallenden synthetischen Alumosilikate zwei Trocknungsprozessen unterworfen werden, was in ungünstigen Fällen zu Kornvergrößerungen und teilweise Aktivitätseinbußen führen kann und überdies zu einem erhöhten Energieverbrauch führt.

Die DE-AS 26 15 698 (D 5394) vermittelt die Lehre, daß man wäßrige Aufschlämmungen bzw. filterfeuchte Pasten von synthetischem Alumosilikat durch Ansatz von 0,2 bis 7 Gew.-% eines Dispergiermittels, zu denen bestimmte nicht-ionische Tenside, Carboxylgruppen enthaltende Polymere und Phosphonsäuren zählen, sowie 0,2 bis 7 % eines nicht-phosphorhaltigen anorganischen Salzes, wie Natriumsulfat, stabilisieren kann. Diese stabilisierten Suspensionen können ebenfalls zu pulverförmigen Produkten, z.B. Ent-

härtungsmitteln bzw. nach Einarbeiten in Waschmittelslurries zu üblichen Waschpulvern weiterverarbeitet werden. Die letztere Arbeitsweise hat sich besonders dann als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gehalt der sprühgetrockneten Waschpulver zu Alumosilikaten 30 Gew.-% nicht wesentlich übersteigt und insbesondere im Bereich zwischen 15 und 25 Gew.-% liegt. In diesem Bereich treten auch unter ungünstigeren Verfahrensbedingungen keine Probleme beim Ansetzen und Verarbeiten des Slurries auf und die erhaltenen Waschpulver zeichnen sich durch eine gute Benetzbarkeit und Verteilbarkeit beim Lösen in der Waschlauge auf. Wird jedoch in phosphatfreien bzw. phosphatarmen Waschmitteln der Anteil des wasserunlöslichen Alumosilikats auf wesentlich mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Sprühprodukt, erhöht, so bedarf es erhöhter Aufmerksamkeit beim Ansetzen und Weiterverarbeiten der verhältnismäßig wasserreichen, jedoch verhältnismäßig viskosen Slurries, um das Auftreten

von Inhomogenitäten zu vermeiden. Außerdem kann es z.B. in Waschmaschinen älterer Bauart mit ungünstig konstruierten Einspülvorrichtungen aufgrund des erhöhten Anteils an unlöslichen Bestandteilen zu einer verzögerten Auflösung und Dispergierung des Waschmittels in der Waschlauge kommen.

Diese Probleme werden durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein aus einem Gemisch von mindestens zwei durch Sprühtrocknung hergestellten Pulverkomponenten bestehendes Waschmittel mit einem Gehalt an 30 bis 50 Gew.-% eines feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltendem Natriumalumosilikat der Formel (I)



mit einem Calciumbindevermögen von wenigstens 100 mg CaO/g Aktivsubstanz und 50 bis 70 Gew.-% an weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverkomponenten wie folgt zusammengesetzt sind:

1. Pulverkomponente:

60 bis 80 Gew.-% Alumosilikat der Formel (I),

2 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat, gerechnet als wasserfreies Salz,

1 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids aus der Klasse der Polyethylenglykoetherderivate mit einem HLB-Wert von 7 bis 11,

0 bis 8 Gew.-% einer Polyphosphonsäure bzw. ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze,

10 bis 25 Gew.-% Wasser,

...

2. Pulverkomponente:

- 20 bis 45 Gew.-% Alumosilikat der Formel (I),
25 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen oder
nichtionischen Tensids,
5 10 bis 50 Gew.-% an phosphatfreien Co-Buildern, Wasch-
alkalien und Neutralsalzen,
1 bis 10 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen
aus der Klasse der optischen Aufheller,
Vergrauungsinhibitoren und Stabilisa-
toren,
10 5 bis 15 Gew.-% Wasser,
wobei das Mischungsverhältnis von 1. zu 2. Pulverkomponente
1 : 2 bis 1 : 7 beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur
Herstellung der Mittel gemäß vorstehender Erfindungsdefi-
15 nition, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine 35
bis 50 Gew.-% Alumosilikat und 40 bis 60 Gew.-% Wasser
sowie die übrigen Bestandteile enthaltende Aufschlammung
der 1. Pulverkomponente in an sich bekannter Weise sprüh-
trocknet und sie mit der 2. Pulverkomponente, die durch
20 Sprühtrocknung einer 50 bis 32 Gew.-% Wasser enthaltenden
Aufschlammung erhalten wurde, im angegebenen Mischungs-
verhältnis vermischt.

Die Alumosilikate der Formel I kommen in der üblichen
hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d. h.
25 sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 micron
auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus
Teilchen einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Cal-
ciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837
bestimmt wird, bezieht sich auf den Aktivstoff-
30 gehalt (AS), der einem durch einstündiges Erhitzen
auf 800°C entwässerten Alumosilikat entspricht. Brauchbar
sind insbesondere synthetische Zeolithe von Typ NaA
und NaX sowie deren Gemische.

Die 1. Pulverkomponente enthält weiterhin Natriumsulfat in Anteilen von 2 bis 10 vorzugsweise von 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreies Salz. Ein weiterer Bestandteil sind nichtionische Tenside, die in Anteilen von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Gewichtsteilen anwesend sind und einen HLB-Wert von 7,5 bis 11, insbesondere von 8 bis 10 aufweisen. Beispiele für derartige nichtionische Tenside sind Ethoxylierungsprodukte von gesättigten und einfach ungesättigten linearen oder in 1. Stellung methylverzweigten, primären Alkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen und 2 bis 7, insbesondere 3 bis 6 Ethylenglykolethergruppen, wobei der Gehalt E an Glykolethergruppen (in Gewichts-% bezogen auf das Tensidmolekül) der Beziehung

$$\text{HLB-Wert} \times 5 = E$$

gehorchen soll. Besonders geeignet sind z. B. Talgfettalkohole mit 4 bis 6 Glykolethergruppen.

Weitere geeignete nichtionische Tenside dieser Gruppe sind ethoxylierte Amine, Fettsäuren und Fettsäureamide mit 10 bis 20, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, so z. B. Fettsäuremono- oder diethanolamide. Beispiele für derartige Verbindungen sind beispielsweise in der DE-A1- 26 15 698 aufgeführt.

Als fakultativer Bestandteil der 1. Pulverkomponente kommen Polyphosphonsäuren bzw. ihre Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze infrage, wobei zu den Ammoniumsalzen auch die von organischen Ammoniumbasen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin abgeleiteten Salze zu verstehen sind. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z. B. Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure).



0114308

Patentanmeldung D 6472 EP

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- 6 -

Weitere brauchbare Phosphonsäuren bzw. Phosphonocarbonsäuren sind ebenfalls in der DE-A1-26 15 698 aufgeführt.

Der Anteil der Polyphosphonsäuren bzw. ihrer Salze in der 1. Pulverkomponente beträgt 0 bis 8, vorzugsweise 1 bis
5 7 Gewichts-%. Der Wassergehalt liegt zwischen 10 und 25, vorzugsweise zwischen 12 und 20 Gewichts-%, wobei darunter sowohl das Kristallwasser bzw. adsorptiv gebundene als auch das beim Erhitzen des Alumosilikats auf eine Temperatur von 800 °C entweichende Wasser verstanden wird.

10 Das Vermischen der in der 1. Pulverkomponente enthaltenen Bestandteile erfolgt zweckmäßigerweise im Anschluß an die Synthese des Natriumalumosilikats. Hierzu wird das von der Herstellung noch feuchte bzw. in wäßriger Suspension befindliche oder als Filterkuchen vorliegende Alumosilikat
15 mit den Zusätzen vermischt, beispielsweise dadurch, daß man den Filterkuchen in eine wäßrige Lösung der Zusatzstoffe einträgt oder mit der wäßrigen Lösung den auf dem Filter befindlichen Filterkuchen nachwäscht, so daß das anhaftende Wasser durch die aufgebrachte Lösung ersetzt
20 wird. Die so erhaltenen Suspensionen der Alumosilikate zeichnen sich durch eine besonders hohe Lagerfähigkeit aus, d. h. sie neigen nicht zum Entmischen oder zum Absetzen fester, nicht wieder redispergierbarer Rückstände. Sie können in dieser Form bevorratet und transportiert werden.
25 Ihre Weiterverarbeitung zur 1. Pulverkomponente erfolgt bevorzugt durch Sprühtrocknung, wobei die in der Waschmittelherstellung üblichen Verfahren benutzt werden können, d. h. Trocknung mit heißen Temperaturen von 150 - 360 °, vorzugsweise 200 - 300 °C aufweisenden Trocknungsgasen in
30 Sprühtürmen, Düsen- oder Scheibenzerstäubung der Suspension, Produktführung im Gleich- oder Gegenstrom und lineare oder zyklonartige Führung des Trockengases.

...

Die gleichen Verfahrensbedingungen können auch bei der Sprühtrocknung der 2. Pulverkomponente angewendet werden.

Die 2. Pulverkomponente besteht ebenfalls aus einem sprühgetrockneten Gemisch, das neben Alumosilikaten der Formel I
5 übliche Waschmittelbestandteile enthält, die unter den Bedingungen der Heißsprühtrocknung beständig sind. Hierzu zählen übliche anionische bzw. nichtionische Tenside, phosphatfreie Co-BUILDER, sowie Waschalkalien und Neutral-
10 salze, sowie sonstige üblicherweise in Waschmitteln enthaltene Hilfsstoffe.

Geeignete anionische Tenside sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfonate und α -Sulfofettsäureester, primäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von ethoxylierten,
15 2 bis 3 Glykolethergruppen aufweisenden höhermolekularen Alkoholen. In Frage kommen ferner Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, zum Beispiel die Natriumseifen von Kokos-, Palm- oder Talgfettsäuren und, sofern eine Schaumdämpfung erwünscht ist,
20 auch solche von hydrierten Raps- oder Fischölfettsäuren. Als zwitterionische Tenside kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine in Frage. Die anionischen Tenside liegen vorzugsweise in Form der Natriumsalze vor. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen
25 Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt gradkettig sein und

12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten 6 bis 16, insbesondere 10 bis 14 Kohlenstoffatome.

5 Geeignete nichtionische Tenside sind ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Glykoethergruppen. Besonders geeignet sind Gemische ethoxylierter, primärer C₁₄-C₁₈-Alkohole, wie Talgfettalkohol oder Oleylalkohol, 10 wovon ein Teil derselben 10 bis 16 Glykoethergruppen und ein zweiter Teil 3 bis 7 Glykoethergruppen aufweist. Das Mengenverhältnis der beiden Teile kann beispielsweise 4 : 1 bis 1 : 4 betragen.

15 Weitere geeignete nichtionische Tenside sind solche, die sich von den vorgenannten Verbindungen ableiten und sowohl Ethylenglykol- als auch Propylenglykoethergruppen aufweisen, beispielsweise Alkohole mit 10 bis 30 Ethylenglykoethergruppen und 1 bis 30 Propylenglykoethergruppen; ferner Ethoxylierungsprodukte von Alkylphenolen, 20 Fettsäureamiden und Fettsäuren. Brauchbar sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Polyethylenoxiaddukte an Polypropylenglykol, Ethylen- 25 diaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die gegebenenfalls auch ethoxyliert 30 sein können, sind verwendbar.

- 9 -

Die 2. Pulverkomponente enthält weiterhin phosphatfreie Gerüstsalze und Waschkalkalien, zu denen die Alkalisilikate, Alkalicarbonate bzw. -bicarbonate, Alkaliborate und Alkalisulfate, vorzugsweise in Form der Natriumsalze zählen. Das Natriumsilikat kann ein Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 1 : 1 bis 1 : 3,5 aufweisen.

Die 2. Pulverkomponente kann zusätzlich sogenannte Co-Builder enthalten, die bereits in geringen Mengen die Wirkung der Natriumalumosilikate erheblich zu steigern vermögen. Als Co-Builder eignen sich insbesondere Polyphosphonsäuren bzw. deren Alkalimetallsalze, so wie sie als fakultative Bestandteile der 1. Pulverkomponente beschrieben sind.

Weitere Co-Builder, die in der 2. Pulverkomponente vorliegen können, sind komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Ethylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diethylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäure.

Weiterhin eignen sich die polymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylmethylether oder Furan.

Als weitere Bestandteile kommen Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat sowie als Stabilisator für Perverbindungen wirkendes Magnesiumsilikat in Betracht. Weitere Waschlilmittel, die in der sprühgetrockneten 2. Pulverkomponente anwesend sein können, sind Vergrauungs-
5 inhibitoren und optische Aufheller und die Pulverstruktur verbessernde Zusätze, zum Beispiel Alkalisalze oder Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonsäure.

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere
10 Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, ferner wasserlösliche Polyester und Polyamide aus mehrwertigen Carbonsäuren und Glykolen beziehungsweise Diaminen, die freie, zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen, Betaingruppen oder Sulfobetaingruppen aufweisen sowie kolloidal
15 in Wasser lösliche Polymere beziehungsweise Copolymere des Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acrylnitrils.

Geeignete optische Aufheller sind die Alkalisalze der
20 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, eine Methylaminogruppe oder eine β -Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis-
25 (2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls und 4-(4-chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

Weitere Zusätze, die den beiden Pulverkomponenten bzw. deren Gemischen gesondert nach der Sprühtrocknung zugesetzt werden, sind Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische.

5 Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder nachträglich auf die sprühgetrocknete 2. Pulverkomponente
10 aufgranuliert werden. Auch Duftstoffe und Schaumdämpfungsmittel, wie Silicone oder Paraffinkohlenwasserstoffe zwecks Vermeidung von Wirkungsverlusten, werden in der Regel nachträglich der sprühgetrockneten 2. Pulverkomponente zugesetzt.

15 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
20 (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes. Diese Perhydrate kommen bevorzugt zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz.

Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat in Verbindung
25 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 Tetraacetylmethylen-diamin, Tetraacetylethylendiamin
30 noch deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolorile, wie Tetraacethylglykoloril. Weitere Beispiele sind N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als

...

O-Acyilverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage.

5 Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat.

Die Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit den Perverbindungen, insbesondere während der Lagerung pulverförmiger Gemische, mit Hüllsubstanzen überzogen sein, so wie dies beispielsweise in
10 DE-PS 11 62 967, DE-PS 21 38 584, DE-PS 22 20 296, DE-OS 23 38 412, DE-OS 26 50 429 und DE-OS 30 11 998 beschrieben ist. Besonders geeignete Hüllsubstanzen sind wasserlösliche Polymere, wie Polyethylenglykol, Celluloseether, Celluloseester, wasserlösliche Stärkeether und
15 Stärkeester sowie nichtionische Tenside vom Typ der alkoxylierten Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren und Fettsäureamide. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyphosphonsäuren können vor dem Beschichten bzw. Umhüllen der Bleichaktivatoren mit diesen vermischt werden, so daß
20 sie gemeinsam mit diesen vom Hüllmaterial eingeschlossen werden. Dies kann einen zusätzlichen Stabilisierungseffekt bewirken.

Das Vermischen der beiden Pulverkomponenten kann mit üblichen Mischvorrichtungen vorgenommen werden, wobei eine möglichst geringe mechanische Beanspruchung der Sprühprodukte anzustreben ist, um eine Zerstörung der
 5 Konstruktur und eine erhöhte Bildung von Staub bzw. feinkörnigen Anteilen zu vermeiden. Man kann auch so vorgehen, daß man die wäßrigen Ansätze der beiden Komponenten gleichzeitig über getrennte Düsen in einem
 10 Sprühturm versprühen, wobei die Düsen in einer gemeinsamen Ebene im oberen Teil des Sprühturmes oder auch in verschiedenen Ebenen angeordnet sein können, so wie dies beispielsweise in der britischen Patentschrift 1.189.543
 15 offenbar ist. Durch das gemeinsame Versprühen kann der Verfahrensschritt des nachträglichen Vermischens der beiden Pulverkomponenten eingespart werden.

Nach erfolgtem Vermischen weisen die erfindungsgemäßen Waschmittel bevorzugt die folgende Zusammensetzung auf (Angaben in Gewichtsprozent):

1. Pulverkomponente

20 65 - 75 % Natriumalumosilikate der Formel I
 3 - 8 % Natriumsulfat
 2 - 4 % nichtionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 8 - 10
 1 - 7 % Polyphosphonsäure bzw. deren Natriumsalz
 25 12 - 22 % Wasser

2. Pulverkomponente

25 - 40 % Natriumalumosilikat der Formel I
 20 - 35 % anionische und nichtionische Tenside
 4 - 20 % Waschalkalien aus der Klasse der Silikate
 30 sowie des Carbonats bzw. Bicarbonats des Natriums

- 0,2 bis 5 % komplexierend wirkende polyanionische Co-Builder
- 0 bis 20 % Neutralsalze sowie Mg-Silikat
- 0,5 bis 3 % Vergrauungsinhibitoren
- 5 0,1 bis 1 % optische Aufheller
- 7 bis 14 % Wasser.

Als 3. Pulverkomponente kommen Perverbindungen, Bleichaktivatoren und Enzyme infrage. Das Mischungsverhältnis der Komponenten untereinander wird vorzugsweise so be-

10 messen, daß das zusammengesetzte Waschmittel insgesamt die folgenden wesentlichen Bestandteile enthält:

- 30 - 45 % Natriumalumosilikat der Formel I
- 10 - 20 % Tenside
- 10 - 25 % Perverbindungen
- 15 50 - 10 % an den sonstigen vorgenannten Bestandteilen, wobei sich deren Anteil im einzelnen aus den vorgegebenen Mischungsverhältnissen ergibt.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch ein günstiges Benutzungs- und Dispergiervermögen in der

20 Waschflotte aus. Ihre Herstellung wirft keine Probleme bei dem Ansetzen und Weiterverarbeiten der Slurries zu Sprühprodukten auf. Die Gemische zeigen während des Transportes und der Lagerung keine Neigung zum Entmischen.

...

Beispiele

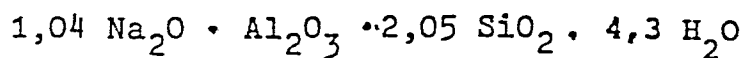
Die Zusammensetzung der Mittel ist der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die 1. Pulverkomponente umfaßt die Bestandteile (a) - (e), die 2. Pulverkomponente die Bestandteile (f) - (s). Die Bestandteile (t) - (x) wurden dem sprühgetrockneten Gemisch der beiden Pulverkomponenten nachträglich zugemischt, wobei das Parfümöl (x) zuvor auf das Natriumperborat aufgesprüht worden war.

10 Soweit die gewählten Bezeichnungen nicht aus sich heraus verständlich sind, werden sie im folgendem näher charakterisiert:

- c) = C₁₆₋₁₈-Talgalkohol 5-fach ethoxyliert
- g₁) = n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 15 d₁) = 1-Hydroxethan-1,1-diphosphonat-Na
- d₂) = Aminotri-(methylenphosphonat)-Na
- g₂) = C₁₃₋₁₅ n-Alkansulfonat (Na-Salz)
- g₃) = C₁₄₋₁₇ Alphaolefinsulfonat (Na-Salz)
- g₄) = Alphasulfofettsäuremethylester aus hydrierter
- 20 Palmkernfettsäure (Na-Salz)
- g₅) = Talgfettalkoholsulfat (Na-Salz)
- h) = Seife aus Talgfettsäuren (Na-Salz)
- i₁) = Talgalkohol 15-fach ethoxyliert
- i₂) = Talgfettalkohol 5-fach ethoxyliert
- 25 i₃) = technischer Oleylalkohol 10-fach ethoxyliert
- k₁) = Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,3
- k₂) = Na₂O : SiO₂ = 1 : 2
- m₁) = 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat-Na
- m₂) = Aminotri-(methylenphosphonat)-Na
- 30 m₃) = Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonat)-Na
- o) = Carboxymethylcellulose (Na-Salz)
- p) = Methylcellulose

- t) = Natriumperborat-tetrahydrat in den Beispielen
1 - 3 und 5 - 7, Monohydrat im Beispiel 4
u) = Tetraacetylenethyldiamin
v) = Bakterienprotease
5 w) = Silicon-Entschäumer.

Als Alumosilikat wurde ein synthetisch hergestellter
kristalliner Zeolith vom NaA-Typ der Formel



10 mit einem bei 22 °C bestimmten Ca-Bindevermögen von
170 mg CaO/g und einer mittleren Teilchengröße von
4,8 Mikron (100 % kleiner als 15 Mikron) verwendet.

15 Die Herstellung der 1. Pulverkomponente erfolgte aus
einem 50-gewichtsprozentigen, die der 2. Pulver-
komponente aus einem 55-gewichtsprozentigen, wäßrigen
Ansatz durch Sprühtrocknung über Düsen mittels im
Gegenstrom geführten, eine Eintrittstemperatur von
280 °C und eine Austrittstemperatur von 84 °C auf-
weisenden Heizgasen.

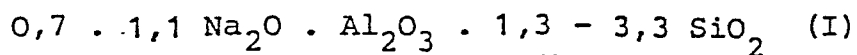
20 Die Schüttgewichte der 1. Pulverkomponente lagen
zwischen 550 und 630 g/l, die der 2. Pulverkomponente
zwischen 360 und 400g/l. Das Vermischen der Pulver-
bestandteile erfolgte über Bandwaagen in Freifallmi-
schern.

25 Beim Ansetzen, Homogenisieren und Bevorraten der
wäßrigen Sprühansätze traten keine Probleme, bzw.
keine Entmischungen auf. Die Pulvergemische erwiesen
sich als gut rieselfähig und ließen sich in automa-
tischen Waschmaschinen einwandfrei einspülen, d. h.,
in den Einspülvorrichtungen war keine Rückstands-
bildung zu verzeichnen.
30

		- 17 -						
Bestandteile		1	2	3	4	5	6	7
	a) Alumosilikat	14,0	14,6	14,0	21,0	18,2	14,9	14,0
	b) Natriumsulfat	1,0	0,7	1,4	1,1	1,1	1,3	1,3
	c) nichtion.Tensid	0,5	0,5	0,5	0,8	0,6	0,5	0,5
5	d ₁) Phosphonat	1,0	-	-	-	0,6	0,8	0,5
	d ₂) "	-	0,6	-	1,7	0,7	-	-
	e) Wasser	3,5	4,6	4,1	3,4	3,8	4,2	3,5
	f) Alumosilikat	21,0	18,0	20,0	22,0	20,0	17,0	21,5
	g ₁) Aniontensid	9,0	6,0	4,5	-	5,0	-	8,0
10	g ₂) "	-	-	4,0	-	-	-	-
	g ₃) "	-	-	-	8,5	-	-	-
	g ₄) "	-	-	-	-	4,0	5,0	-
	g ₅) "	-	3,0	-	-	-	2,0	-
	h) Seife	5,0	4,0	4,0	4,0	1,5	2,0	-
15	i ₁) nichtion.Tensid	-	1,5	0,7	4,0	-	-	4,0
	i ₂) "	1,5	0,7	1,5	1,8	0,7	0,6	0,5
	i ₃) "	3,5	3,5	3,5	-	5,0	4,5	1,8
	k ₁) Na-Silikat	5,0	-	-	1,0	-	-	4,8
	k ₂) "	-	4,5	4,0	4,0	5,0	5,0	-
20	l) EDTA	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,1	-
	m ₁) Phosphonat	0,5	-	-	-	-	0,4	-
	m ₂) "	-	-	1,0	-	-	0,5	-
	m ₃) "	-	2,0	-	-	-	-	1,0
	n) Mg-Silikat	0,9	1,0	1,0	1,0	1,5	1,2	1,3
25	o) CMC	0,5	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7
	p) MC	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
	q) opt. Aufheller	0,3	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1
	r) Natriumsulfat	-	1,0	-	-	3,9	2,1	2,2
	s) Wasser	11,2	11,3	9,4	13,8	12,3	10,9	10,8
30	t) Na-Perborat	20,0	16,0	23,7	10,0	13,5	15,0	22,0
	u) Bleichaktivator	-	4,0	-	-	-	-	-
	v) Enzym	0,9	0,8	0,7	0,7	1,0	0,7	0,9
	w) Silicon	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1
	x) Duftstoff	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

Patentansprüche

1. Aus einem Gemisch von mindestens zwei durch Sprühtrocknung hergestellten Pulverkomponenten bestehendes Waschmittel mit einem Gehalt an 30 bis 50 Gew.-% eines feinkristallinen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikats der Formel (I)



- mit einem Calciumbindevermögen von wenigstens 100 mg CaO/g Aktivsubstanz und 50 bis 70 Gew.-% an weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverkomponenten wie folgt zusammengesetzt sind:

1. Pulverkomponente:

- 60 bis 80 Gew.-% Alumosilikat der Formel (I)
2 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat, gerechnet als wasserfreies Salz
1 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids aus der Klasse der Polyethylenglykoetherderivate mit einem HLB-Wert von 7,5 bis 11
0 bis 8 Gew.-% einer Polyphosphonsäure bzw. ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze
10 bis 25 Gew.-% Wasser

2. Pulverkomponente:

- 20 bis 45 Gew.-% Alumosilikat der Formel (I)
25 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen oder nichtionischen Tensids
10 bis 50 Gew.-% an phosphatfreien Co-Buildern, Waschalkalien und Neutralsalzen
1 bis 10 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen aus der Klasse der optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Stabilisatoren

- 19 -

5 bis 15 Gew.-% Wasser,

wobei das Mischungsverhältnis von 1. zu 2. Pulverkomponente
1 : 2 bis 1 : 7 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
5 1. Pulverkomponente wie folgt zusammengesetzt ist:
65 - 75 Gew.-% Alumosilikat der Formel I,
3 - 8 Gew.-% Natriumsulfat,
2 - 4 Gew.-% nichtionisches Tensid mit einem HLB-Wert
von 8 - 10,
10 1 - 7 Gew.-% polyphosphorsäure bzw. deren Salze,
12 - 22 Gew.-% Wasser.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das in der 1. Pulverkomponente enthaltene nicht-
ionische Tensid aus einem mit 2 - 7 Mol Ethylenoxid
15 umgesetztten, gesättigten oder einfach ungesättigten
primären Alkohol besteht.
4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die in der 1. Pulverkomponente enthaltene Poly-
phosphorsäure aus 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphorsäure-
20 Aminotri-(methylenphosphorsäure), Ethylendiamintetra-
(methylenphosphorsäure) oder deren höhere Homologen
besteht.
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
2. Pulverkomponente wie folgt zusammengesetzt ist:
25 25 - 40 Gew.-% Alumosilikat der Formel (I),
20 - 35 Gew.-% anionische bzw. nichtionische Tenside,
4 - 20 Gew.-% Waschkalkalien aus der Klasse der
Natriumsilikate bzw. des Natriumcarbonats,
0 - 20 Gew.-% Neutralsalze und/oder Magnesiumsilikat,
30 0,5 - 3 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren,
0,05 - 1 Gew.-% optische Aufheller.

- 20 -

6. Mittel nach Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an weiteren Pulverkomponenten, bestehend aus Perverbindungen, Bleichaktivatoren oder Enzymen sowie deren Gemische.
- 5 7. Mittel nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aller Pulverkomponenten folgende Bestandteile enthält:
30 - 45 Gew-% Alumosilikate der Formel (I),
10 - 20 Gew-% Tenside,
10 10 - 25 Gew-% Perverbindungen,
10 - 50 Gew-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen.
8. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine
15 35 - 50 Gew-% an Alumosilikaten der Formel (I), 40 bis 60 Gew.-% Wasser sowie die übrigen Bestandteile der 1. Pulverkomponente enthaltende Aufschlammung in an sich bekannter Weise sprühtrocknet und sie mit der 2. Pulverkomponente, die durch Sprühtrocknen einer 50 - 32 Gew.-% Wasser enthaltenden Aufschlammung der Bestandteile hergestellt wird, im Mischungsverhältnis von 1 : 2 bis
20 1 : 7 vermischt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrigen Aufschlämmungen der 1. und 2. Pulverkomponente gleichzeitig über getrennte Düsen in einem
25 Trockenturm versprüht.
10. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der Sprühtrocknungsproduktion der Perverbindungen, Bleichaktivatoren und Enzyme zumischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	DE-B-2 412 837 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1-5, 20, 21 *		C 11 D 3/12 C 11 D 3/00
A	DE-A-2 814 083 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 15 *		
A	EP-A-0 001 853 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Anspruch 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 11 D 3/00 C 11 D 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14-03-1984	Prüfer SCHULTZE D
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			