



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 11 D

3/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

622 551

⑳ Gesuchsnummer:	12495/75	㉔ Inhaber:	The Procter & Gamble Company, Cincinnati/OH (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	26.09.1975	㉕ Erfinder:	Richard William Benson, Cincinnati/OH (US) Steven David Cherney, Springdale/OH (US) Everett Joshua Collier, Cincinnati/OH (US)
㉓ Priorität(en):	27.09.1974 US 509866 14.02.1975 US 550058 16.06.1975 US 587455	㉖ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel
㉔ Patent erteilt:	15.04.1981		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1981		

⑤④ **Alkalisches körniges Wasch- und Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Das Mittel besteht aus:

- (1) 20 bis 100 Gew.-% eines homogenen körnigen Tensidmaterials in Form homogener Körner,
- (2) 0 bis 60 Gew.-% eines alkalischen Natrium- und/oder Kaliumpyrophosphats und
- (3) 0 bis 80 Gew.-% Verdünnungsmittel
Das Tensidmaterial enthält
 - (a) 1 bis 30 Gew.-% eines Silikats der Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$,
 - (b) 0 bis 60 Gew.-% eines Pyrophosphats der Formel $\text{M}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ und
 - (c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines anionischen, nicht-ionischen, zwitterionischen und/oder ampholytischen Tensids.

In den Formeln haben M, a und b die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen. Das Molverhältnis $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ des Silikats (a) beträgt 1,6:1 bis 4:1. Wenn man 1,2 g des Wasch- und Reinigungsmittels zu 1 Liter destilliertem Wasser von 25°C gibt, 1 Minute lang rührt und unter einem Stickstoffdruck von 6,8 atm durch ein Filter mit 142 mm Durchmesser und 5 µm Porengrösse filtriert, beträgt das Molverhältnis von Filtrat- SiO_2 zu Gesamt- SiO_2 aus dem Silikat nicht mehr als 3,3:4.

Das Wasch- und Reinigungsmittel enthält insgesamt 5 bis 60 Gew.-% Pyrophosphat. Die Gesamtmenge an Alkalimetalltripolyphosphat (falls vorhanden) macht in der Regel weniger als 20 Gew.-% des gesamten Pyro-

phosphats aus. Das Wasch- und Reinigungsmittel kann ausserdem 1 bis 40%, bezogen auf das Trockengewicht, eines synthetischen, wasserunlöslichen hydratisierten Alumosilikats der Formel $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder eines amorphen Alumosilikats der Formel $\text{Na}_m(\text{mAlO}_2 \cdot n\text{SiO}_2)$ bzw. 0,1 bis 4 Gew.-% eines glasigen Phosphats der Formel $(\text{Me}_2\text{O})_p(\text{P}_2\text{O}_5)_q$ enthalten. In den Formeln haben Me, m, n, p, q, x, y und z die in den Patentansprüchen 15, 16 bzw. 17 angegebenen Bedeutungen.

Das Wasch- und Reinigungsmittel hat trotz seines verringerten Phosphorgehaltes eine gute Reinigungswirkung in hartem Wasser.

PATENTANSPRÜCHE

1. Alkalisches, körniges Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es (1) 20 bis 100 Gew.-% eines homogenen körnigen Tensidmaterials in Form homogener Körner, enthaltend

a) 1 bis 30 Gew.-% eines Silikats der Formel $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$, worin M für Natrium oder Kalium oder Mischungen davon steht und das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ 1,6 : 1 bis 4 : 1 beträgt, wobei das Silikat dadurch charakterisiert ist, dass, falls 1,2 g des Wasch- und Reinigungsmittels zu 1 Liter destilliertem Wasser von 25 °C gegeben werden, 1 Minute lang gerührt wird, um ein Zusammenbacken zu vermeiden, und unter einem Stickstoffdruck von 6,8 atm durch einen Filter mit einem Durchmesser von 142 mm und einer Porengrösse von 5 µm filtriert wird, das Molverhältnis von Filtrat- SiO_2 zu Gesamt- SiO_2 aus dem Silikat in dem vollständigen alkalischen Wasch- und Reinigungsmittel nicht mehr als 3,3 : 4 beträgt;

b) 0 bis 60 Gew.-% eine Pyrophosphats der Formel $\text{M}_a\text{H}_b(\text{P}_2\text{O}_7)$, worin die Summe von a und b 4 ist und M für Natrium oder Kalium oder deren Mischungen steht; und

c) 1 bis 50 Gew.-% eines anionischen, nichtionischen, zwittrionischen oder ampholytischen Tensids oder einer Mischung davon;

(2) 0 bis 60 Gew.-% eines alkalischen Natrium- oder Kaliumpyrophosphats oder einer Mischung davon; enthält wobei das Wasch- und Reinigungsmittel insgesamt 5 bis 60 Gew.-% Pyrophosphat enthält.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gesamte Wasch- und Reinigungsmittel und/oder das Tensidmaterial (1) bis zu 80 Gew.-% Verdünnungsmittel enthält.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Feuchtigkeitsgehalt unter 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3,5 Gew.-%, aufweist.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 25 Gew.-% des Silikats enthält.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ in Komponente a) 2,4 : 1 bis 4 : 1 beträgt.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das homogene Tensidmaterial sprühgetrocknet ist.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidkomponente eine anionische Komponente ist.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidkomponente aus der Alkalimetall- und substituierte Ammonium-alkyläthersulfate, -alkylsulfate, -alkylbenzolsulfonate und Salze von α -Sulfocarbonsäuren und deren Mischungen umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

9. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Filtrat- SiO_2 zu Silikat kleiner als 3 : 4 ist und das Molverhältnis von Filtrat- SiO_2 zu Pyrophosphat kleiner als 0,7 : 1 ist.

10. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Tensidkomponente in einer Menge 5 bis 40%, bezogen auf das Trockengewicht, vorliegt.

11. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel aus der Alkalimetallcarbonate, -bicarbonate, -sesquicarbonat, -chloride, -borate, -perborate, -sulfate, -bisulfate und -aluminate, Kalziumcarbonat und Tone und Mischungen davon umfassenden Gruppen ausgewählt ist und in Mengen von 1 bis 55 Gew.-% vorliegt.

12. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel aus der Alkalimetallcarbonate, -bicarbonate, -sesquicarbonat und -sul-

fate sowie Mischungen davon umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

13. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallpyrophosphat und das Alkalimetallsilikat in Form der Natriumsalze vorliegen.

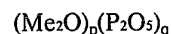
14. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallpyrophosphat in einer Menge von 12 bis 45% und das Alkalimetallsilikat in einer Menge von 2 bis 20%, bezogen auf das Trockengewicht, vorliegen.

15. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 1 bis 40%, bezogen auf das Trockengewicht, eines synthetischen, wasserunlöslichen hydratisierten Alumosilikats der Formel

$\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ enthält, worin z und y Zahlen mit einem Wert von wenigstens 6 sind, das Molverhältnis von z und y im Bereich von 1,0 bis 0,5 liegt und x eine Zahl von 15 bis 264 symbolisiert, wobei das Alumosilikationenaustauschermaterial einen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 µm eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg Äquivalent/g und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g/Liter/min/g hat.

16. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 1 bis 40%, bezogen auf das Trockengewicht, eines amorphen Alumosilikats der Formel $\text{Na}_m(\text{mAlO}_2 \cdot \text{nSiO}_2)$ enthält, worin m eine Zahl von 1 bis 1,2 bedeutet und n für 1 steht, wobei das Alumosilikationenaustauschermaterial eine Magnesiumionenaustauschkapazität von 50 bis 150 mg Äquivalent CaCO_3/g aufweist.

17. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,1 bis 4 Gew.-% eines glasigen Phosphats der Formel



enthält, worin p 5 bis 50 bedeutet, das Verhältnis von q : p 1 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt und Me für Natrium oder Kalium steht.

Gegenstand der Erfindung sind alkalische körnige Wasch- und Reinigungsmittel.

Seit vielen Jahren wurde zur Regelung der Wasserhärte in Wasch- und Reinigungsmittelprodukten hauptsächlich Natriumpyrophosphat verwendet, und zwar in Mengen von annähernd 50 Gew.-% des Wasch- und Reinigungsmittelendproduktes. In den letzten Jahren ist die Verwendung grosser Natriumtripolyphosphatmengen einer Untersuchung unterworfen worden, weil der Verdacht besteht, dass bestimmte lösliche Phosphatverbindungen die Eutrophierung oder den Alterungsprozess von Gewässern beschleunigen. Die Eutrophierung äussert sich gewöhnlich im raschen Wachsen von Algen in den Gewässern.

Natriumtripolyphosphat ist eine andere Bezeichnung für Pentanatriumphosphat der Formel $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Bei der Verwendung als Gerüststoff sequestriert das Natriumtripolyphosphatmolekül ein Kalzium- oder Magnesiumkation pro Tripolyphosphatanion in Form löslicher Verbindungen. Mit anderen Worten bindet Natriumtripolyphosphat Kalzium- und Magnesiumionen im Verhältnis 1 Kation pro Anion. Das Kalzium- bzw. Magnesiumtripolyphosphat ist in einer Waschlösung relativ stabil, wodurch verhindert wird, dass anionische Tenside mit der Wasserhärte reagieren, was wieder zu einer besseren Reinigung führt.

Das Kalzium- oder Magnesiumtripolyphosphat liegt im wesentlichen als einzelnes dreiwertiges Anion in der Waschlö-

sung vor. Dieses Kalzium oder Magnesium enthaltende dreiwertige Anion fällt im Laufe des Waschens nicht aus.

Natriumpyrophosphat wurde allgemein als ein dem Natriumtripolyphosphat äquivalenter Gerüststoff angesehen. Man hat auch angenommen, dass Natriumpyrophosphat dem Natriumtripolyphosphat bei der Begünstigung der Eutrophierung, wie sie oben erörtert wurde, äquivalent ist.

Natriumpyrophosphat enthält eine Phosphoratom weniger als Natriumtripolyphosphat. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus der empirischen Formel für Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Es ist auch bekannt, dass Natriumpyrophosphat ein Kalzium- bzw. Magnesiumion pro Pyrophosphatanion sequestriert. Dabei bildet sich ein zweifach negativ geladener Kalzium- oder Magnesiumpyrophosphatkomplex. Dieser Kalzium- oder Magnesiumpyrophosphatkomplex ist in der Waschlösung so stabil, dass eine Störung des Waschprozesses durch die Kationen der Wasserhärte verhindert wird.

Das vierwertige Pyrophosphatanion hat eine hohe Assoziationskonstante in Bezug auf das erste Kalziumion, mit dem es sich assoziiert (Assoziationskonstanten sind ein Mass für die Stabilität des gebildeten Komplexes). Das dabei gebildete zweiwertige Anion hat eine sehr kleine Assoziationskonstante in Bezug auf das zweite Kalziumion, mit dem es Dikalziumpyrophosphat, das elektrisch neutral ist, bilden könnte. In Abwesenheit von das Dikalziumpyrophosphat stabilisierenden Substanzen kann eines der assoziierten zwei Kalziumionen sich abspalten und eine stabilere Assoziation, z. B. mit Körperschmutz auf den Textilien oder mit dem anionischen Tensid, eingehen. Der Hauptzweck der Regelung des Kalziumionengehaltes, ob sie nun frei oder assoziiert in einem schwachen Komplex vorliegen, ist es, zu verhindern, dass die Kalziumionen die zuletzt genannte Reaktion mit dem Tensid oder dem verschmutzten Gewebe eingehen. Da Pyrophosphate ein Kalziumion pro Pyrophosphatanion fest binden, ist es allgemein üblich geworden, die erste Assoziation (Sequestrierung) im Verhältnis 1 Kation pro Anion zu erreichen. Falls jedoch das Pyrophosphat dazu gebracht werden könnte, sich mit 2 Kalziumionen stark zu assoziieren (Fällung), so könnte der Pyrophosphatgehalt wesentlich verringert und dennoch der gleiche Grad an Regelung des Gehaltes an Härteionen erreicht werden. Vorzugsweise wird auch etwas freies vierwertiges Pyrophosphatanion in der Waschlösung vorliegen, da es bei der Peptisierung von tonhaltigem Schmutz von Wert ist.

Somit ergibt sich neben dem auf dem Molekulargewicht beruhenden Vorteil, der dazu führt, dass in einem Wasch- und Reinigungsmittel bei einem gegebenen Anteil an Phosphat mehr Mole Pyrophosphat als Mole Tripolyphosphat vorhanden sind, durch die Möglichkeit zur Fällung des Pyrophosphatanions als Dikalziumpyrophosphat unter normalen Waschbedingungen ein wesentlich grösserer Vorteil. Die Ausfällung von Pyrophosphationen in Waschlösungen wurde jedoch als unerwünscht angesehen, da das gebildete Salz die Neigung hat, sich auf Textilien und freiliegenden Maschinenteilen anzusammeln. Ferner ist die Fällung von Kalziumpyrophosphat unter normalen Waschbedingungen nicht voraussagbar, da Faktoren, wie die Gesamthärte, der pH-Wert und das Verhältnis von Kalziumionen zu Magnesiumionen, von Beschickung zu Beschickung variieren können.

Es ist bereits versucht worden, aus Pyrophosphat einen wirkamen Gerüststoff zu machen. In der US-PS Nr. 2 381 960 ist angegeben, dass man die Härte des Wassers verringern kann, indem man zu der die Härteionen enthaltenden Lösung Pyrophosphate zusetzt, nachdem der Lösung ein zusätzliches alkalisches Material, wie Natriumorthophosphat, Alkalimetallhydroxide und -carbonate, Seife oder Natriumsilikat mit einem $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -Verhältnis und mehr als 1,5, zugesetzt worden ist. In der US-PS Nr. 2 326 950 ist angegeben, dass Pyrophosphate auch zur Regelung der Wasserhärte verwendet werden können,

falls das Pyrophosphat zu der Härteionen enthaltenden Lösung vor der Zugabe bestimmter spezifischer zusätzlicher alkalischer Materialien, wie Natriumborat, Natriummetasilikat und Dinatriumdihydrogenphosphat, zugesetzt wird. In der US-PS Nr. 2 326 950 werden Ausnahmen von der allgemeinen Regel aus der US-PS Nr. 2 381 960 angegeben. Es wurde gefunden, dass die Angaben in der US-PS Nr. 2 381 960 wenigstens in einer Hinsicht unzutreffend sind, wie nachstehend im einzelnen ausgeführt werden wird.

Es zeigt sich somit, dass Pyrophosphat potentiell viel wirksamere Gerüststoffe sind als die Tripolyphosphate.

Es wurde nun gefunden, dass Alkalimetallpyrophosphate in einer solchen Weise zu einem Wasch- und Reinigungsmittel formuliert werden können, dass das Pyrophosphatanion als Gerüststoff wirksam ist, indem es sich zuerst mit einem Kalziumion assoziiert und dann bis zu 2 Kalziumionen je Pyrophosphatanion ausfällt. Es ist ein Vorteil der Fällung von Pyrophosphat in grossen Mengen, dass die Fällung aus dem Abwasser entfernt und als Dünger im Abwasserschlammschlamm verwendet werden kann.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, Alkalimetallpyrophosphat wirksamer als Gerüststoffe auszunützen, so dass ein Waschmittelprodukt mit geringerem Phosphorgehalt ohne wesentliche Beeinträchtigung der Reinigungswirkung in hartem Wasser formuliert werden kann. Ausserdem ermöglicht die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Alkalimetallpyrophosphates in solcher Weise, dass die Pyrophosphorsäure als Dikalziumsalz ausfällt. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine bessere Reinigungswirkung infolge der besseren Regelung des Gehaltes an Härteionen mit einem Produkt mit beschränktem Phosphatgehalt zu erzielen. Die Erfindung bezweckt ferner eine Verringerung der Ablagerung von infolge der Wasserhärte gebildeten Salzen auf Textilien in der Waschlösung.

Prozentsätze und Verhältnisse sind der vorliegenden Patentschrift, falls nichts anderes angegeben ist, Gew.-% bzw. Gewichtsverhältnisse. Der Ausdruck «bezogen auf das Trockengewicht» bedeutet, dass eine Aufschlammung durch Trocknen in ein fertiges Produkt mit der gleichen Zusammensetzung in Gew.-% überführbar ist.

Das erfindungsgemässe alkalische, körnige Wasch- und Reinigungsmittel ist im Patentanspruch 1 definiert.

Vorzugsweise wird dieses homogene körnige Waschmittelmaterial durch Sprühtrocknen einer Aufschlammung hergestellt.

M bedeutet vorzugsweise Natrium. Das alkalische Pyrophosphat ist vorzugsweise ein Natriumpyrophosphat. Pyrophosphate, die für die Erfindung geeignet sind, können im technischen Massstab durch Neutralisation der Pyrophosphorsäure oder ihrer sauren Salze erhalten werden. Vorzugsweise ist das Pyrophosphat im wesentlichen frei von Alkalimetalltripolyphosphat, doch können in der Regel weniger als 20%, vorzugsweise weniger als 10% und insbesondere weniger als 5% Tripolyphosphate, bezogen auf das Gewicht des Pyrophosphats, vorliegen. Tripolyphosphate neigen dazu, die Fällungsreaktion, bei der Dikalziumpyrophosphat gebildet wird, zu hemmen und dadurch die Wirkung des Wasch- und Reinigungsmittels bei hohen Härtegraden zu verringern. Vorzugsweise sind die Wasch- und Reinigungsmittel im wesentlichen frei von Orthophosphaten, d. h. sie enthalten vorzugsweise nicht mehr als 5% Orthophosphat, bezogen auf das Gewicht des Pyrophosphats. Falls Tripolyphosphate zusammen mit dem Pyrophosphat getrocknet werden, verursachen die Temperaturbedingungen, die normalerweise zu Erzielung des gewünschten Feuchtigkeitsgehaltes des Endproduktes erforderlich sind, eine Veränderung des Tripolyphosphats, wodurch etwas unerwünschtes Orthophosphat gebildet wird. Die Pyrophosphate werden unter den weiter unten angegebenen

nen Trocknungsbedingungen nicht wesentlich zu Orthophosphaten abgebaut. Die Pyrophosphate können entweder wasserfrei oder hydratisiert sein, wobei die wasserfreien vorzugsweise in einer feinteiligen Form vorliegen, um eine rasche Auflösung in der Waschflüssigkeit zu ermöglichen.

Das Alkalimetallpyrophosphat wird typischerweise der Aufschlammung der Bestandteile des Wasch- und Reinigungsmittels zugesetzt oder in der Aufschlammung in situ durch Neutralisation gebildet und getrocknet oder dem durch Trocknen der Aufschlammung erhaltenen Produkt zugesetzt. Die sauren Pyrophosphate sind keine wirksamen Gerüststoffe; das Wasch- und Reinigungsmittel enthält daher je nach dem Gehalt an sauren Pyrophosphaten insgesamt 5 bis 60 Gew.-%, gewöhnlich 9 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 45 Gew.-% und insbesondere 17 bis 35 Gew.-%, Pyrophosphat. Falls saure Pyrophosphate verwendet werden, enthält das Produkt zweckmässig eine Quelle für Alkalinität, vorzugsweise durch Verwendung von Natriumcarbonat als Verdünnungsmittel. Falls die Aufschlammung kein oder nicht alles Alkalimetallpyrophosphat enthält, können dem Trocknungsprodukt der Aufschlammung zusätzliche Mengen oder höchstens die Gesamtmenge zugemischt werden.

Eine zweite Komponente des Wasch- und Reinigungsmittels gemäss der Erfindung ist das Silikat der Formel $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, worin M vorzugsweise Natrium bedeutet. Das Molverhältnis von $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ beträgt 1,6:1 bis 4:1, gewöhnlich 2:1 bis 4:1, vorzugsweise 2,4:1 bis 4:1 und insbesondere 2,75:1 bis 4:1.

Das Silikat ist in der zur Herstellung des homogenen Tensidmaterials verwendeten Aufschlammung in einer Menge von 1 bis 30%, vorzugsweise 1 bis 25%, insbesondere 2 bis 20% und ganz besonders bevorzugt 4 bis 15%, bezogen auf das Trockengewicht, vorhanden.

Die Vorteile der Erfindung zeigen sich am deutlichsten, wenn das Gewichtsverhältnis von Silikat zu Pyrophosphat im Endprodukt 1:60 bis 5:1, vorzugsweise 1:30 bis 4:1 und insbesondere 1:15 bis 2:1, beträgt.

Im Gegensatz zu den Angaben im Stande der Technik wurde gefunden, dass eine verbesserte Wirkung erhalten wird, wenn sich das Pyrophosphat zuerst in der Waschlösung auflöst. Es wurde überraschenderweise gefunden, dass, wenn das oben definierte Silikat bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt getrocknet wird, bei dem das Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ im homogenen Tensidmaterial mehr als 0,5, vorzugsweise mehr als 0,6, insbesondere mehr als 0,8 und ganz besonders bevorzugt mehr als 1,0, beträgt, das Silikat in ein weniger rasch lösliches Produkt umgewandelt wird, von dem angenommen wird, dass es ein dehydratisiertes Polymer ist. Bei der Rehydratisierung wird das Polymer zu einem leichter löslichen Produkt abgebaut. Diese Regeneration verläuft jedoch beim Zusatz des Wasch- und Reinigungsmittels zu Wasser, um eine wässrige Waschlösung zu bilden, so langsam, dass das Pyrophosphat die Härte, z. B. den Gehalt an Kalziumionen, durch Fällung zu regeln vermag, bevor eine zu grosser Menge des leicht löslichen störenden Silikates rückgebildet wird. Die Bildung des polymeren Silikates erfolgt in der Regel, wenn die Produkte bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 5 Gew.-% getrocknet werden. Niedrigere Feuchtigkeitsgehalte sind erwünscht, falls Silikate mit niedrigeren Molverhältnissen angewendet werden.

Ein Mass für den Polymerisationsgrad des Silikates erhält man durch Zugabe von 1,2 g des Wasch- und Reinigungsmittels zu 1 Liter destilliertem Wasser von 25 °C, Rühren während 1 Minute und Filtrieren der Lösung durch einen Filter mit einem Durchmesser von 142 mm und einer Porenweite von 5 µm unter einem Stickstoffdruck von 6,8 atm, vorzugsweise in weniger als 5 s, normalerweise in etwa 3 s. Das Filtrat kann dann nach einer der folgenden Methoden auf SiO_2 analysiert werden.

1. L.G. Hargis, Anal. Chem., Bd. 42, Seite 1494 (1970);
2. L.G. Hargis, Anal. Chem. Acta, Bd. 52, Seite 1 (1970);

3. S.W. Babulak und L.J. Gildenberg, Am. Oil Chem. Soc., Bd. 50, Seite 296 (1973);

4. R.A. Chalmers und A.G. Silclair, Anal. Chem. Acta, Bd. 34, Seite 412 (1966);

5. W.F. Mivelay, Advances in Automated Analysis, Technicon International Congress, II, Seite 361 (1970).

Es wurde gefunden, dass ein Molverhältnis des in dieser Lösung bestimmten SiO_2 zu dem Pyrophosphat in dem Wasch- und Reinigungsmittel von weniger als etwa 0,9:1 bedeutet, dass das Silikat die Pyrophosphatfällung nicht stören wird, während ein Molverhältnis von 5:1 darauf hinweist, dass das Silikat die Fällung stören wird. Ein Verhältnis von etwa 0,9:1 oder weniger, insbesondere von weniger als 0,7:1 und ganz besonders von weniger als 0,5:1, wird bevorzugt. Die Methode, nach der das Polymer gebildet wird, spielt dabei keine Rolle. Infolge der Bildung des dehydratisierten Polymers beträgt das nach dem oben beschriebenen Test bestimmte Molverhältnis von Filtrat- SiO_2 zu Gesamt- SiO_2 aus dem Silikat in den vollständigen Wasch- und Reinigungsmittel nicht mehr als 3,3:4, vorzugsweise weniger als 3:4, insbesondere weniger als 1,3:2 und ganz besonders bevorzugterweise weniger als 1:2.

Es ist erwünscht, eine Rehydratisierung durch Schutz von Feuchtigkeit zu vermeiden. Beispielsweise ist es erwünscht, Schutzpackungen und die Feuchtigkeit herabsetzende Mittel anzuwenden sowie die Oberfläche durch Verwendung von grossen Teilchen und Überzügen auf ein Minimum herabzusetzen. Normalerweise verliert das Produkt bei der Lagerung jedoch nur einen kleinen Anteil seiner Wirksamkeit.

Die zu trocknende Aufschlammung kann zusätzlich ein Verdünnungsmittel in einer Menge von bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, enthalten. Es wurde gefunden, dass es am zweckmässigsten ist, eine zu trocknende Aufschlammung herzustellen, die das Pyrophosphat, das Tensid und das Silikat enthält. Es wurde gefunden, dass kein Alkalimetallpyrophosphat in dem getrockneten Granulat vorhanden sein muss, um eine angemessene Wirkung zu erzielen. Das Verdünnungsmittel ist normalerweise erforderlich, um dem Trocknungsprodukt der Aufschlammung die gewünschten Eigenschaften zu verleihen, insbesondere wenn das Produkt, wie später beschrieben, durch Sprühtrocknen hergestellt wird. Falls kein Verdünnungsmittel verwendet wird, neigen die Körner zum Klebrigwerden und büssen ihre Rieselfähigkeit ein.

Die Verdünnungsmittel, die sich für die Erfindung eignen, sind in der Hauptsache, jedoch nicht notwendigerweise, in der Aufschlammung oder in dem Wasch- und Reinigungsmittel inert. Sie sind vorzugsweise anorganisch. Beispielsweise ist Natriumcarbonat, das dem Wasch- und Reinigungsmittel Alkalinität verleiht und so die Reinigungswirkung begünstigt, ein bevorzugtes Verdünnungsmittel. Das Natriumcarbonat neutralisiert auch die in der Aufschlammung vorhandenen oder dem getrockneten Produkt zugemischten sauren Pyrophosphate, wodurch diese in einen wirksameren Gerüststoff übergeführt werden. Ausserdem regelt Natriumcarbonat in einem gewissen Ausmass die Wasserhärte. Andererseits dient Natriumsulfat, das ebenfalls ein bevorzugtes Verdünnungsmittel ist, lediglich dazu, die gewünschten Granulateigenschaften einzustellen.

Zu den Verdünnungsmitteln, die für sich oder in Form von Mischungen für die Erfindung geeignet sind, gehören natürliche und synthetische Tone, wie Montmorillonit, Hectorit, Saponit, Volchonskoit, Nontronit und Sauconit; Alkalimetallcarbonate, insbesondere Natrium- und Kaliumcarbonat, und die Bicarbonate, Sesquicarbonat, Borate, Perborate, Sulfate, Chloride, Bisulfate und Aluminate der Alkalimetalle. Kalziumcarbonat ist auch als Verdünnungsmittel in der Aufschlammung geeignet.

Der andere Grenzwert für den Wassergehalt der zu trock-

nenden wässrigen Aufschlammung hängt davon ab, welcher Wassergehalt genügt, damit das Tensid und das Silikat vor der Trocknung mit dem Verdünnungsmittel und/oder dem Pyrophosphat gründlich gemischt werden können. Die Obergrenze des Wassergehaltes der Aufschlammung wird in der Regel durch wirtschaftliche Überlegungen bestimmt, da es nicht erwünscht ist, mehr Wasser abzutreiben als notwendig ist, um ein getrocknetes Produkt mit dem erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt zu erhalten. Im allgemeinen soll die Menge des Wassers in der wässrigen Aufschlammung 20 bis 95%, vorzugsweise 25 bis 75% und besonders bevorzugt 30 bis 50%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Aufschlammung, betragen.

Tensidkomponente

Es wird angenommen, dass das Tensid (im folgenden auch als Detergens bezeichnet) mit den Silikat innig assoziiert sein soll. Dies kann zweckmässig erreicht werden, indem man eine Aufschlammung, die sowohl das Silikat als auch das Tensid enthält, derart trocknet, dass der Anteil des Wasch- und Reinigungsmittels, der diese beiden Bestandteile enthält, im wesentlichen homogen ist. Dies ist auch erwünscht, da das Silikat das Granulat fest und rieselfähig macht.

Bei der Formulierung eines Wasch- und Reinigungsmittels gemäss der Erfindung kann ein beliebiges anionisches, nichtionisches, zwitterionisches oder ampholytisches Tensid verwendet werden. Anionische Tenside werden bevorzugt, da sie die Pyrophosphat-Fällungsreaktion am wenigsten stören. Die folgenden Tenside sind Beispiele für solche, die für die Erfindung verwendet werden können.

Vorzugsweise ist die Tensidkomponente ein wasserlösliches Salz eines äthoxylierten sulfatierten Alkohols mit einem mittleren Äthoxylierungsgrad von etwa 1 bis 4 und einer Alkylkettenlänge von etwa 14 bis 16; der Talgäthoxyschwefelsäure; einer Talgalkoholschwefelsäure; einer Alkylbenzolsulfonsäure mit einer mittleren Alkylkettenlänge zwischen 11 und 13, vorzugsweise von 11,2, Kohlenstoffatomen; einer C_{6-20} - α -Sulfocarbonsäure oder eines Esters davon mit 1 bis 14 Kohlenstoffatome in Alkoholtest; einer C_{8-24} -Paraffinsulfonsäure; einer C_{10-24} - α -Olefinsulfonsäure; oder von Mischungen davon oder eines anderen anionischen schwefelhaltigen Tensides. Diese bevorzugten Tenside werden nachstehend erörtert.

Eine besonders bevorzugte Alkyläthersulfat-Tensidkomponente ist ein Gemisch von Alkyläthersulfaten, das eine mittlere (arithmetisches Mittel) Kohlenstoffkettenlänge im Bereich von etwa 12 bis 16 Kohlenstoffatomen vorzugsweise etwa 14 bis 15 Kohlenstoffatomen, und einen mittleren (arithmetisches Mittel) Äthoxylierungsgrad von etwa 1 bis 4 Mol Äthylenoxid, vorzugsweise etwa 2 bis 3 Mol, Äthylenoxid, aufweist.

Insbesondere enthalten derartige bevorzugte Gemische etwa 0 bis 10 Gew.-% einer Mischung von C_{12-13} -Verbindungen, etwa 50 bis 100 Gew.-% einer Mischung von C_{14-15} -Verbindungen, etwa 0 bis 45 Gew.-% einer Mischung von C_{16-17} -Verbindungen und etwa 0 bis 10 Gew.-% einer Mischung von C_{18-19} -Verbindungen. Ferner enthalten derartige bevorzugte Alkyläthersulfatgemische etwa 0 bis 30 Gew.-% einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 45 bis 95 Gew.-% einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 5 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0 bis 15 Gew.-% einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8. Die sulfatierten Kondensationsprodukte von äthoxylierten Alkoholen mit 8 bis 24 Alkyl-Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 4 Mol, Äthylenoxid können an Stelle der oben erwähnten bevorzugten Alkyläthersulfate verwendet werden.

Eine andere Klasse von Tensiden, die für die Erfindung verwendet werden können, umfasst die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkylolammonium-

umsalze, organischer Schwefelsäurereaktionsprodukte, die in ihrem Molekül eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und eine Schwefelsäureestergruppe enthalten. Beispiele für diese Gruppe synthetischer Detergentien sind die Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, die durch Sulfatierung der höheren Alkohole (mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen), die durch Reduktion der Glyceride von Talg oder Kokosnussöl gebildet werden, erhalten werden.

Bevorzugte wasserlösliche organische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate (vorzugsweise im wesentlichen lineare, obgleich auch «harte» ABS verwendet werden können) mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Beispiel dafür sind Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate, deren Alkylgruppe 11 bis 13 Kohlenstoffatome enthält und unverzweigt oder verzweigt ist, z. B. solche des Typs, der in den US-PS Nr. 2 220 099 und 2 477 383 beschrieben ist. Von besonderem Wert sind unverzweigte Alkylbenzolsulfonate, deren Alkylgruppen im Mittel etwa 11,2 Kohlenstoffatome aufweisen, abgekürzt als $C_{11,2}$ LAS.

Weitere brauchbare Tenside, die sich für die Erfindung eignen, sind die wasserlöslichen Salze von Estern α -sulfonierte Fettsäuren, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome im Fettsäurerest enthalten, und deren Ester mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest.

Bevorzugte «Olefinsulfonat»-Tensidgemische, die sich für die Erfindung eignen, sind Olefinsulfonate mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen. Diese können durch Sulfonierung von α -Olefinen mit nicht komplex gebundenen Schwefeltrioxid und anschliessende Neutralisation unter solchen Bedingungen, dass alle etwa vorhandenen Sultone zu den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten hydrolysiert werden, hergestellt werden. Die α -Olefin-Ausgangsmaterialien enthalten vorzugsweise 14 bis 16 Kohlenstoffatome. Diese bevorzugten α -Olefinsulfonate sind in der US-PS Nr. 3 332 880 beschrieben.

Paraffinsulfonate, die für die vorliegende Erfindung in Betracht kommen, sind im wesentlichen linear und enthalten 8 bis 24 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 20 und insbesondere 14 bis 18 Kohlenstoffatome, im Alkylrest.

Andere anionische Tenside, die sich für die Erfindung eignen, sind die Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere derartige Äther höherer Alkohole, die von Talg und Kokosnussöl abgeleitet sind; Natriumkokosnussölfettsäuremonoglycerid-sulfonate und -sulfate; und Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat mit 1 bis 10 Äthylenoxideinheiten je Molekül, deren Alkylgruppen 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten.

Wasserlösliche Salze der höheren Fettsäuren, d. h. «Seifen», sind ebenfalls als Tensidkomponente brauchbar. Diese Klasse von Tensiden umfasst gewöhnliche Alkalimetallseifen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze höherer Fettsäuren, die 8 bis 24 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, enthalten. Seifen können durch direkte Verseifung von Fetten und Ölen oder durch Neutralisation von freien Fettsäuren hergestellt werden. Besonders geeignet sind die Natrium- und Kaliumsalze der Mischungen von Fettsäuren, die sich von Kokosnussöl und Talg ableiten, d. h. Natrium- oder Kaliumtalg- und -kokosnuss-Seife.

Wasserlösliche nichtionische synthetische Tenside sind ebenfalls als Tensidkomponente für die Erfindung geeignet. Derartige nichtionische Tenside können allgemein als Verbindungen definiert werden, die durch die Kondensation von Alkyl- oder Äthyl-oxiden (hydrophiler Natur) mit einer organischen hydrophoben Verbindung, die aliphatisch oder alkyldaromatisch sein kann, gebildet werden. Die Länge der Polyoxyalkylen-Gruppe, die mit irgendeiner speziellen hydrophoben Gruppe kondensiert ist, kann leicht so abgestimmt werden, dass eine wasserlösliche Verbindung erhalten wird, die das gewünschte Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Elementen

aufweist.

Beispielsweise ist eine bekannte Klasse nichtionischer synthetischer Tenside im Handel unter der Markenbezeichnung «Pluronic» (Produkt der Fa. Wyandotte Chemicals) erhältlich. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base gebildet, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol entsteht. Andere geeignete nichtionische synthetische Tenside sind die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer Alkylgruppe, die 6 bis 12 Kohlenstoffatome enthält und entweder unverzweigt oder verzweigt ist, mit Äthylenoxid, wobei das Äthylenoxid in Mengen von 5 bis 25 Mol Äthylenoxid je Mol Alkylphenol vorliegt.

Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte unverzweigter oder verzweigter aliphatischer Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Äthylenoxid, z.B. ein Kokosnussalkohol-Äthylenoxid-Kondensat mit 5 bis 30 Mol Äthylenoxid je Mol Kokosnussalkoholfraktion mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, sind ebenfalls brauchbar als nichtionische Tenside. Weitere nichtionische Tenside, die sich für die Erfindung eignen, sind diejenigen, die in der US-Patentanmeldung Nr. 453 464 vom 21. März 1974 und in der US-Patentanmeldung Nr. 570 940 vom 22. April 1975 beschrieben sind.

Zu den semipolaren nichtionischen Tensiden gehören wasserlösliche Aminoxide, die einen Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und 2 Reste aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten; wasserlösliche Phosphinoxide mit einem Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und 2 Resten aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe; und wasserlösliche Sulfoxide mit einem Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und einem Rest aus der Alkyl- und Hydroxyalkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe.

Zu den ampholytischen Tensiden gehören Derivate aliphatischer Amine oder aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, deren aliphatische Reste unverzweigt oder verzweigt sein können und worin einer der aliphatischen Substituenten 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und wenigstens ein aliphatischer Substituent eine anionische wasserlöslich machende Gruppe enthält.

Zu den zwitterionischen Tensiden gehören Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, deren aliphatischen Reste unverzweigt oder verzweigt sein können und worin einer der aliphatischen Substituenten 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und einer eine anionische wasserlöslich machende Gruppe enthält. Weitere brauchbare zwitterionische Tenside sind in den US-Patentanmeldungen Nr. 493 952 und Nr. 493 953 vom 1. August 1974 erörtert.

Weitere brauchbare Tenside sind wasserlösliche Salze von 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren, die 2 bis 9 Kohlenstoffatome in der Acylgruppe und 9 bis 23 Kohlenstoffatome in Alkanrest enthalten; β -Alkyloxyalkansulfonate, die 1 bis 3 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten; Alkyldimethylaminoxide, deren Alkylgruppe 11 bis 16 Kohlenstoffatome enthält; Alkyldimethylammoniopropan sulfonate und Alkyldimethylammoniohydroxypropan sulfonate, deren Alkylgruppe in beiden Verbindungen 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält; Seifen, wie sie oben definiert sind; das Kondensationsprodukt von Talgfettalkohol mit etwa 11 Mol Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines sekundären Alkohols mit durchschnittlich 13 Kohlenstoffatomen mit 9 Mol Äthylenoxid; und Alkylglyceryläthersulfate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest.

Eine typische Aufzählung der Klassen und Beispiele von Tensiden, die sich für die Erfindung eignen, findet sich in der US-PS Nr. 3 852 211.

Ein besonders brauchbares anionisches Tensidgemisch enthält:

(i) 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines Alkylsulfats mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei das Kation ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, ist;

(ii) 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines Alkylbenzolsulfonates mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei das Kation ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, ist.

Eine weitere Komponente, die zu den obigen Komponenten (i) und (ii) zugesetzt werden kann, ist:

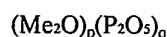
(iii) 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines Alkyläthoxysulfats mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 30 Äthoxygruppen, wobei das Kation ein Alkalimetallkation, vorzugsweise ein Natriumkation, ist.

Das Tensid kann in der wässrigen Aufschlämmung, die typischerweise zur Herstellung der erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel verwendet wird, in Mengen von 1 bis 50%, vorzugsweise 5 bis 40% und insbesondere von 10 bis 30%, bezogen auf das Trockengewicht, vorliegen.

Zusätzliche Komponenten

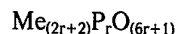
Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel können durch alle Arten von weitere Komponenten ergänzt werden, und zwar entweder durch Einverleibung dieser Komponenten in die wässrige, zu trocknende Aufschlämmung oder durch Zumischen dieser Komponenten zu dem erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel nach dem Trocknen. Schmutzsuspendiermittel in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, wie wasserlösliche Salze der Carboxymethylcellulose, Carboxyhydroxymethylcellulose, Copolymere von Vinyläther und Maleinsäureanhydrid und vorzugsweise Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 10 000, sind übliche zusätzliche Komponenten für die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel. Farbstoffe, Pigmente, optische Aufheller und Parfums können gewünschtenfalls in unterschiedlichen Mengen zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel sind Percarbonate, Perborate und Aktivatoren hierfür.

Weitere erwünschte zusätzliche Komponenten sind den Weissgrad aufrechterhaltende Zusätze. Insbesondere sind gläserne Phosphate der Formel:



worin Me für Natrium oder Kalium steht, p für 5 bis 50, vorzugsweise 7 bis 25, steht und das Verhältnis $q:p$ 1:1 bis 1:1,5 beträgt, in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-% für diesen Zweck geeignet.

Vorzugsweise hat q einen solchen Wert, dass die Verbindung 10, 14 bzw. 21, insbesondere 14 bzw. 21, Phosphoratome enthält. Eine bevorzugte Menge des glasigen Phosphats ist 0,5 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt. Alternativ können die glasigen Phosphate der Formel:



worin r für 7 bis 12 steht, entsprechen.

Andere Materialien, wie Fluoreszenzstoffe, Antiseptica, Germizide, geringe Mengen Enzyme, das Zusammenbacken verhindernde Mittel, wie Natriumsulfosuccinat, und Natriumbenzonat können ebenfalls zugegeben werden. Enzyme, die sich für die Erfindung eignen, sind diejenigen, die in den US-PS Nr. 3 519 570 bzw. 3 553 139 beschrieben sind.

Den erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmitteln können weitere Mengen wasserlöslicher Gerüststoffe zugesetzt werden. Zu den wasserlöslichen anorganischen Gerüststoffsalzen gehören Alkalimetallcarbonate, -borate und bicarbonate. Spezielle Beispiele derartiger Salze sind Natrium- und

Kaliumborat, -perborat, -bicarbonat und -carbonat.

Beispiele geeigneter organischer Gerüststoffsalze sind: (1) wasserlösliche Aminopolycarboxylate, z. B. Natrium- und Kalium-äthylendiamintetraacetat, -nitrilotriacetat und -N-(2-hydroxyäthyl)-nitrilotriacetat; (2) wasserlösliche Salze der Phytinsäure, z. B. Natrium- und Kaliumphytat – siehe US-PS Nr. 2 739 942; (3) wasserlösliche Polyphosphonate, einschliesslich insbesondere der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Methylendiphosphonsäure, der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Äthylendiphosphonsäure und der Natrium-, Kalium und Lithiumsalze der Äthan-1,1,2-triphosphonsäure. Weitere Beispiele sind die Alkalimetallsalze der 2-Carboxyäthan-1,1-diphosphonsäure, der Hydroxymethandiphosphonsäure, der Carbonyldiphosphonsäure, der 1-Hydroxy-äthan-1,1,2-triphosphonsäure, der 2-Hydroxyäthan-1,1,2-triphosphonsäure, der Propan-1,1,1,3,3-tetraphosphonsäure, der Propan-1,1,2,3-tetraphosphonsäure und der Propan-1,2,2,3-tetraphosphonsäure; und (4) wasserlösliche Salze von Polycarboxylatpolymere und -copolymeren, wie sie in der US-PS Nr. 3 308 067 beschrieben sind.

Ein für die Erfindung geeigneter Gerüststoff ist auch ein wasserlösliches Salz einer polymeren aliphatischen Polycarbonsäure mit den folgenden Strukturmerkmalen hinsichtlich der Stellung der Carboxylatgruppen und den folgenden vorgeschriebenen physikalischen Eigenschaften: (a) ein Mindestmolekulargewicht von etwa 350, berechnet für die Säureform; (b) ein Äquivalentgewicht von etwa 50 bis etwa 80, berechnet für die Säureform; (c) wenigstens 45 Mol-% des Monomeren enthalten wenigstens 2 Carboxylgruppen, die voneinander durch nicht mehr als 2 Kohlenstoffatome getrennt sind; (d) die Bindungsstellen beliebiger Carboxylgruppen enthaltender Reste an der Polymerkette sind durch nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome entlang der Polymerkette von der Bindungsstelle des nächsten Carboxylgruppen enthaltenden Restes getrennt. Spezielle Beispiele der oben beschriebenen Gerüststoffe sind Polymere der Itaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Methylmalonsäure und Citraconsäure sowie Copolymere davon.

Andere Gerüststoffe, die in befriedigender Weise verwendet werden können, sind ferner wasserlösliche Salze der Mellitsäure, Citronensäure, Pyromellitsäure, Benzolpentacarbonsäure, Oxydiessigsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure und Oxydibernsteinsäure.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten das wasserlösliche Tensid vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis zum gesamten Gerüststoff von etwa 10:1 bis etwa 1:10, vorzugsweise von etwa 3:1 bis etwa 1:3. Die erfindungsgemässen Mittel enthalten in der Regel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, zusätzlichen Gerüststoff. Diese zusätzlichen Gerüststoffe können mit der wässrigen Aufschlammung getrocknet oder mit dem Trocknungsprodukt der Aufschlammung vermischt werden. Gewünschtenfalls kann der zusätzliche Gerüststoff als Verdünnungsmittel dienen und somit der zu trocknenden Aufschlammung zugegeben werden.

Bestimmte Zeolithe oder Alumosilikate verstärken, wenn sie mit den Komponenten der Aufschlammung getrocknet werden, die Wirkung des Silikates in der Aufschlammung und ergeben eine zusätzliche Gerüststoffkapazität, indem die Alumosilikate Kalziumhärte sequestrieren. Beim Vermischen mit dem Trocknungsprodukt der Aufschlammung wirken die Alumosilikate als Co-Gerüststoff für die Pyrophosphate. Ein solches Alumosilikat ist eine amorphe, wasserunlösliche hydratisierte Verbindung der Formel $\text{Na}_m(\text{mAlO}_2 \cdot n\text{SiO}_2)$, worin m eine Zahl von 1 bis 1,2 ist und n für 1 steht, wobei das amorphe Material ferner eine Mg^{++} -Austauschkapazität von 50 bis 150 mg Äquivalent CaCO_3/g aufweist. Dieser Gerüststoff ist in der irischen veröf-

fentlichten Patentanmeldung Nr. 1505/74 vom 16. Juli 1974 detaillierter beschrieben. Ein zweites geeignetes wasserunlösliches synthetisches Alumosilikat-Ionenaustauschermaterial entspricht der Formel $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z \cdot (\text{SiO}_2)_y]_x \text{H}_2\text{O}$, worin z und y Zahlen mit einem Wert von wenigstens 6 sind, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis 0,5 liegt und x eine Zahl von 15 bis 264 ist; dieses Alumosilikat-Ionenaustauschermaterial hat einen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 μm , eine Kalziumionen-Austauschkapazität von wenigstens 200 mg Äquivalent/g und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g/Liter/min/g, wie in der BE-PS Nr. 814 874 beschrieben.

Die oben beschriebenen Alumosilikate können in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, verwendet werden.

Herstellung des Wasch- und Reinigungsmittels

Das Wasch- und Reinigungsmittel kann folgendermassen hergestellt werden:

1. Bildung einer wässrigen Aufschlammung, die, bezogen auf das Trockengewicht,
 - a) 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, des Alkalimetallsilikats a),
 - b) 0 bis 60 Gew.-% des Pyrophosphats b),
 - c) 1 bis 50 Gew.-% eines Tensids c) und gegebenenfalls bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 80 Gew.-%, eines Verdünnungsmittels enthält;
2. Trocknen der Aufschlammung aus Stufe 1. bis zu einem $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis, das grösser ist als 0,5, vorzugsweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als 5 Gew.-%, und
3. Zumischen von 0 bis 60 Gew.-% des unter 1b) angegebenen Materials.

Vorzugsweise beträgt der Feuchtigkeitsgehalt des Produktes unmittelbar nach der Trocknungsoperation 0,1 bis 3,5%, insbesondere 0,4 bis 3% und besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtfeststoffe, die in dem Produkt enthalten sind.

Das Produkt kann teilweise rehydratisieren, wobei sich höhere Feuchtigkeitsgehalte einstellen. Das Ausmass der Rehydratisierung ist jedoch normalerweise nicht gross genug, um wesentliche Wirkungsverluste hervorzurufen.

Die Untergrenze des Feuchtigkeitsgehaltes des erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittels hängt teilweise von wirtschaftlichen Erwägungen ab, die davon ausgehen, dass die Trocknungsoperation umso teurer ist, je stärker die Körner getrocknet werden, und dass eine Verkohlung durch Oxydation der organischen Komponenten erfolgen kann, falls die Trocknungstemperatur zu hoch ist.

Der Feuchtigkeitsgehalt des getrockneten Produktes kann nach beliebigen geeigneten Methoden bestimmt werden. Eine solche Methode besteht darin, nach der Trocknung eine Probe des Produktes abzuwiegen und dann auf eine wesentlich höhere Temperatur als die während der Trocknungsoperation angewandte zu erhitzen und die Feuchtigkeitsmenge zu bestimmen, die bei der zweiten Erhitzungsstufe abgetrieben wird. Der Feuchtigkeitsgehalt wird dabei als Prozentsatz der gesamten vorhandenen Feststoffe ausgedrückt.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel können durch Trocknen der Aufschlammung mittels beliebiger geeigneter Mittel zu einem Festprodukt mit dem erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt hergestellt werden. Vorzugsweise wird das Trocknen zu einem Festprodukt in einer einzigen Operation in Sprühtrocknungstürmen vorgenommen, wie sie in den US-PS Nr. 3 629 951 und 3 629 955 beschrieben sind. Andere geeignete Trocknungsmethoden sind das Gefriertrocknen, das Trommeltrocknen und das Ofentrocknen. Das Produkt kann auch in einer Folge mehrerer Stufen hergestellt werden,

z. B. durch Agglomeration, wie in der US-PS Nr. 2 895 916 beschrieben, und anschliessendes Trocknen des agglomerierten Produktes.

Vorzugsweise umfasst die Herstellung des Wasch- und Reinigungsmittels folgende Stufen: Zugabe des Alkalimetallsilikats, des Tensides, des Pyrophosphats und des Verdünnungsmittels sowie anderer verträglicher Bestandteile zu einer wässrigen Aufschlämmung, inniges Mischen (crutching) des erhaltenen Gemisches und Trocknen der innig gemischten Aufschlämmung, z. B. mittels der oben erwähnten Sprühtrocknungsmethode. Die Temperatur der Aufschlämmung kann je nach der Löslichkeit ihrer Komponenten variieren. Falls man die Temperatur über 82 °C hält, wird das Pyrophosphat, falls es in der Aufschlämmung enthalten ist, nach dem Trocknen wasserfrei sein. Falls die Gefriertrocknung angewendet wird, kann es notwendig sein, das Produkt in weiteren Stufen weiter zu trocknen, um den erforderlichen Feuchtigkeitsgehalt einzustellen, z. B. durch Ofentrocknung. Das erfindungsgemässe Wasch- und Reinigungsmittel liegt in körniger Form vor. Falls das Produkt in grossen unregelmässigen Klumpen anfällt, wird es somit gemahlen, um Körner der gewünschten Grösse zu erhalten. Diese können zu Waschmittelriegeln oder -stücken verformt werden, wie in der US-PS Nr. 3 178 370 und in der GB-PS Nr. 1 064 414 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel werden vorzugsweise durch Sprühtrocknen hergestellt. Die Sprühtrocknungsoperation kann in Gegenstrom- oder Gleichstromtrocknungstürmen, vorzugsweise in Gegenstromtrocknungstürmen, vorgenommen werden. Gemäss der einfachsten Ausführungsform wird die Aufschlämmung, die mittels eines Seifenmischers hergestellt wurde, zum Sprühtrocknungsturm gepumpt, wo sie durch eine Reihe von Sprühdüsen im Gegenstrom zu den heissen Trocknungsgasen zugeführt wird. Die Temperatur der heissen Luftmischung liegt zweckmässig im Bereich von 65 bis 815 °C, vorzugsweise von 93 bis 540 °C, insbesondere von 104 bis 370 °C.

Die Temperatur, die die Körner dabei erreichen, liegt im Bereich von 49 bis 149 °C, vorzugsweise von 60 bis 135 °C, insbesondere von 65 bis 121 °C.

Wird eine Sprühtrocknungseinrichtung angewendet, wie sie in den US-PS Nr. 3 629 951 und Nr. 3 629 955 beschrieben ist, so wird das Produkt zweckmässig unter den übrigen dort angegebenen Bedingungen sprühtrocknet.

Die erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel werden vorzugsweise bei Konzentrationen von 0,05 bis 1,5 Gew.-% angewendet. Die Waschttemperaturen liegen in der Regel im Bereich von 10 bis 55 °C, jedoch wird unter den in Europa üblichen Bedingungen das Produkt oft bei etwa 93 °C und bei höheren Konzentrationen als den angegebenen benutzt.

Nachstehend sind Beispiele für die vorliegende Erfindung angegeben:

Beispiel 1

Sprühtrocknete Produkte A und B werden wie folgt formuliert:

	A	B
Natriumtalgalkoholsulfat	9,9%	9,2%
Natriumalkyl- (durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat*	8,1%	7,6%
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,2:1$)	10,1%	—
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,6:1$)	—	5,9%
Natriumpyrophosphat	26,2	—
Natriumtripolyphosphat	—	49,4%
Feuchtigkeit	0,8%	10,0%
Natriumsulfat	42,0%	14,2%
Geringere Bestandteile **, Rest auf	—	100%

* Natriumalkyl- (durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat bedeutet, dass die mittlere Kettenlänge des Alkylabschnittes des Moleküls 11,8 Kohlenstoffatome beträgt.

** Geringere Bestandteile umfassen beispielsweise Aufheller, Parfums, Bleichmittel und Schmutzwiederablagerung verhindernde Mittel, wie sie oben angegeben sind.

Zusammensetzung A wird gemäss der Erfindung hergestellt, wobei alle Komponenten auf den angegebenen Feuchtigkeitsgehalt getrocknet werden. Zusammensetzung B wird auf den angegebenen Feuchtigkeitsgehalt getrocknet, wobei alle Komponenten in der Aufschlämmung vorliegen. Die Leistung der Produkte wird mit einem Hunter-Weissgradmessgerät in Hunter-Weissgradeinheiten (nachstehend als HWU abgekürzt) auf Dacron-Polyester-Textilien, die mit Ton verschmutzt sind, gemessen. Die Textilien werden in Wasser mit einer Temperatur von 38 °C bei einer Produktkonzentration von 0,12 Gew.-% in der Waschflüssigkeit gewaschen.

Härte:	A(HWU):	B(HWU):
0,15 g/l (9 grains) (3:1; $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$)	35,6	34,3
0,19 g/l (11 grains) (3:1; $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$)	22,6	24,2

Kleinsten signifikanter Unterschied $\text{LSD}_{0,05} = 2,0$.

Dieser Test zeigt, dass die Zusammensetzung A gemäss der vorliegenden Erfindung eine äquivalente Tonschmutzentfernung ergibt im Vergleich zu einem Produkt B, das wesentlich mehr Phosphat enthält.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Waschmittelproduktes wird durch Siededestillation bestimmt. Die Siededestillation oder B.D.-Methode wird ausgeführt, indem eine Probe von 25 g des trockenen Waschmittelproduktes in einen 500-ml-Rundkolben gebracht wird. Das Detergensprodukt im Rundkolben wird dann mit 250 ml Toluol überdeckt. Anstelle des Toluols kann eine beliebige inerte Destillationsflüssigkeit, wie Kerosin oder Xylol, verwendet werden. Der Rundkolben wird dann auf 190 bis 200 °C erhitzt und die emittierten Dämpfe werden durch einen wassergekühlten Kühler, der gegen die Atmosphäre abgeschlossen ist, zurückgeführt. Die flüchtigen Materialien, die verdampfen, werden in einem graduieren Seitenarm des Kühlers aufgefangen. Der Destillationsprozess wird solange ausgeführt, bis keine weitere Änderung in der wässrigen Schicht des Destillats festgestellt wird. Die Menge der Feuchtigkeit wird dadurch bestimmt, dass man das Volumen des Wassers, das im Destillationskolben aufgefangen worden ist, mit einem gegebenen Gewicht der Feuchtigkeit mittels eines entsprechenden Faktors in Beziehung setzt. Falls flüchtige Materialien in der Zusammensetzung enthalten sind, die mit dem wässrigen Anteil des Destillats mischbar sind, kann die Feuchtigkeitsbestimmungsmethode nach Karl Fischer angewendet werden, um den Feuchtigkeitsgehalt genau zu bestimmen. Zusammensetzung A hat ein $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 2,88.

Beispiel 2:

Es werden die folgenden Produkte (C und D) hergestellt:

	C	D
Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%	5,5%
Natriumalkyl- (durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat	7,0%	7,0%
Natrium-($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$)triäthoxysulfat	5,5%	5,5%

	C	D
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,2:1$)	10,1%	10,1%
Natriumsulfat	42,0%	42,0%
Feuchtigkeit	1,0%	1,0%
Natriumpyrophosphat	26,2%	—
Natriumtripolyphosphat	—	24,4%
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%	

* Eine Mischung von Alkyläthoxysulfaten, worin die Alkylkette zwischen 14 und 16 Kohlenstoffatomen variiert und die Äthoxylatverteilung im Mittel 3 Mol Äthylenoxid je Mol Alkohol beträgt.

Alle Bestandteile, ausgenommen das polymere Phosphat, werden bis zum angegebenen Feuchtigkeitsgehalt sprühtrocknet und die Polyphosphate werden als Körner zuge-mischt, um in jeder Zusammensetzung einen Phosphorgehalt von 6,1% einzustellen.

Die Zusammensetzungen C und D werden wie im Beispiel 1 bei den gleichen Temperatur-, Konzentrations- und Härteverhältnissen auf Dacron-Polyester-Lappen, die mit Ton verschmutzt sind, verwendet.

Die Waschergebnisse sind folgende:

Härte:	C (HWU):	D (HWU):
0,15 g/l (9 grains)	39,3	5,7
0,19 g/l (11 grains)	24,5	4,8
$\text{LSD}_{0,05} = 2,3$		

Beispiel 2 zeigt, dass bei gleichen Phosphorgehalten für C und D eine überlegene Leistung mit Pyrophosphat (C) gegenüber Tripolyphosphat (D) erhalten wird. Zusammensetzung C hat ein $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 2,3.

Beispiel 3:

Zusammensetzungen E und F werden durch Sprühtrocknung aller Komponenten hergestellt:

	E	F
Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%	5,5%
Natriumalkyl-($\text{C}_{11,8}$)-benzolsulfonat	7,0%	7,0%
Natrium-($\text{C}_{14}+\text{C}_{16}$)-Triäthoxysulfat	5,5%	5,5%
Natriumsulfat	40,0%	37,0%
Natriumsilikat ($\text{SiO}:\text{Na}_2\text{O} = 2,4:1$)	12,0%	12,0%
Natriumpyrophosphat	26,2%	—
Natriumtripolyphosphat	—	24,4%
Feuchtigkeit	2,5%	6,0%
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%	

Die Produkte werden wie in den Beispielen 1 und 2 angegeben mit den folgenden Ergebnissen geprüft:

Härte:	E (HWU):	F (HWU):
0,15 g/l (9 grains)	33	12
0,19 g/l (11 grains)	23	12
$\text{LSD}_{0,05} = 1,9$		

Das erfindungsgemäss hergestellte Produkt (E) zeigt, dass das Silikatverhältnis ohne wesentlichen Leistungsverlust in bezug auf Produkt C des Beispiels 2 und Produkt F erniedrigt worden ist, wobei alle Produkte gleiche Phosphorgehalte (6,1%) aufweisen und auf die jeweiligen Feuchtigkeitsgehalte getrocknet worden sind.

Die Produkte G und H haben $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnisse von 1,27 bzw. 0,39. Das angenäherte Molverhältnis des Filtratsilikats zum Gesamtpyrophosphat im alkalischen Produkt ist 0,36 bzw. 1,0 für die Produkte G und H, während das angenäherte Molverhältnis des Filtrat- SiO_2 zum Gesamt- SiO_2 aus dem Natriumsilikat 0,56:2 bzw. 3,4:4 beträgt.

Beispiel 4:

Produkte G, H und J wurden durch Sprühtrocknung aller Komponenten hergestellt. Produkte G und H sind mit Produkt A des Beispiels 1 identisch, mit der Ausnahme, dass Produkt G auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 1,7% getrocknet wird und Produkt H nur auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 5,5% getrocknet wurde. Produkt J ist identisch mit Produkt B* im Beispiel 1.

* Produkt B im Beispiel 1 ergab bei einer Härte von 0,15 g/l 34,4 HWU, wohingegen Produkt J oben 25,8 HWU bei einer Härte von 0,15 g/l ergab; die Differenz geht auf die Menge des verwendeten Tons zurück und Unterschiede in den Ballen, aus denen die Lappen geschnitten worden sind.

Die Produkte G, H und J wurden durch Waschen von Dacron-Polyester-Textillappen bei 38 °C und Produktkonzentrationen von 0,12 Gew.-% der Waschlösung gewaschen. Die Textilien wurden mit Ton verschmutzt und das Waschwasser enthielt 0,15 g/l Härte bei einem Verhältnis von $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$ von 3:1. Die Ergebnisse waren folgende:

trationen von 0,12 Gew.-% der Waschlösung gewaschen. Die Textilien wurden mit Ton verschmutzt und das Waschwasser enthielt 0,15 g/l Härte bei einem Verhältnis von $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$ von 3:1. Die Ergebnisse waren folgende:

G (HWU):	H (HWU):	J (HWU):
21,6	10,8	25,8
$\text{LSD}_{0,05} = 1,8$		

Produkt G, das gemäss der vorliegenden Erfindung hergestellt worden ist, erweist sich signifikant besser als Produkt H, wobei der Feuchtigkeitsgehalt höher ist. Produkt G weist einen viel niedrigeren Phosphorgehalt als Produkt J auf und ergibt eine ähnliche Leistung wie Produkt J. Im Beispiel 1, wo Produkt A (hier) eine bessere Leistung ergibt, jedoch innerhalb der $\text{LSD}_{0,05}$ -Grenzen, als Produkt B (hier J), was der Feuchtigkeitsgehalt des Produktes A geringer als jener des Produktes G (0,8 gegenüber 1,7%).

Beispiel 5:

Produkte K, L und M wurden durch Sprühtrocknen folgender Zusammensetzungen hergestellt:

	K	L	M
Natriumtalgalkoholsulfat	9,9%	9,9%	9,9%
Natriumalkyl-(durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat	8,1%	8,1%	8,1%
Natriumpyrophosphat	26,2%	26,2%	26,2%
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,2:1)	10,1%	—	—
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,4:1)	—	10,1%	—
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,0:1)	—	—	10,1%
Natriumsulfat	42,0%	42,0%	42,0%
Feuchtigkeit	2,0%	2,0%	2,0%
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%		

Produkte K, L und M wurden in einer Konzentration von 0,12% der Waschlösung verwendet, um mit Ton verschmutzte Dacron-Polyester-Textilien bei einer Waschttemperatur von 38 °C zu reinigen. Die Ergebnisse bei einer Härte von 0,15 g/l (Ca⁺⁺: Mg⁺⁺ von 3:1) sind wie folgt:

K (HWU):	L (HWU):	M (HWU):
24,8	18,0	16,9
LSD _{0,10} = 0,9		

Die Ergebnisse zeigen, dass Produkt K gegenüber den Produkten L und M hinsichtlich der Leistung abfällt, da das SiO₂:Na₂O-Verhältnis erniedrigt ist. Produkt B (Beispiel 1) ergab in diesem Test bei einem viel höheren Phosphorgehalt als Natriumtripolyphosphat eine Bewertung von 27,4. Die Molverhältnisse von SiO₂:H₂O betragen für die Produkte K, L und M 1,14, 1,05 bzw. 1,0.

Beispiel 6:

Produkte N und B wurden wie folgt hergestellt. Sowohl Produkt N als auch Produkt P wurden in einer wässrigen Aufschlämmung hergestellt; Produkt N wurde bis auf den angegebenen Feuchtigkeitsgehalt sprühtrocknet, während Produkt P unbehandelt blieb. Die nominellen Zusammensetzungen sind wie folgt:

	N	P
Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%	5,5%
Natriumalkyl-(durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat	7,0%	7,0%
Natriumalkyl-(C ₁₄ -C ₁₆)-triäthoxyalkoholsulfat	5,5%	5,5%
Natriumpyrophosphat	26,2%	26,2%
Natriumsulfat	42,0%	42,0%
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,2:1)	10,1%	10,1%
Feuchtigkeit	2,0%	—*
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%**	

Die Produkte wurden wie im Beispiel 1 mit den folgenden Ergebnissen bei einer Härte von 0,15 g/l (Ca⁺⁺: Mg⁺⁺ = 3:1) getestet:

10 N (HWU):

30,9
LSD_{0,05} = 2,0

P (HWU):

15,6

5

* Feuchtigkeitsangabe weggelassen, da das Produkt in einer wässrigen Aufschlämmung vorliegt.

** Die geringeren Bestandteile im Produkt P liegen in gleicher Menge vor wie im Produkt N.

10

Produkt N erweist sich signifikant besser, wenn es auf den angegebenen Feuchtigkeitsgehalt getrocknet ist, als die nicht getrockneten Komponenten (P), wenn die Verwendung zum Waschen der Textilien bei den gleichen Trockengewichtskonzentrationen (0,12 Gew.-%) erfolgt. Das Molverhältnis SiO₂:H₂O beträgt für Produkt N 1,14, das Filtrat-SiO₂:Pyrophosphat-Molverhältnis etwa 0,6 und das Filtrat-SiO₂:Natriumsilikat-Molverhältnis etwa 0,5.

20

Beispiel 7:

Die Produkte R und S haben die folgenden Zusammensetzungen:

25

	R	S
Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%	5,5%
Natriumalkyl-(durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonsäure	7,0%	7,0%
Natriumalkyl-(C ₁₄ -C ₁₆)-triäthoxysulfat	5,5%	5,5%
Natriumpyrophosphat	26,2%	26,2%
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O = 3,2:1)	10,0%	10,1%
Natriumsulfat	42,0%	42,0%
Feuchtigkeit	2,0%	1,3%
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%	

40

Produkt R wird gemäß der vorliegenden Erfindung sprühtrocknet; Produkt S wird sprühtrocknet, ohne dass Silikat und Pyrophosphat vorliegen. Die Zusammensetzungen werden wie im Beispiel 1 bei Härten von 0,15 g/l bzw. 0,19 g/l getestet. Die getrockneten Körner des Produktes S werden zur Waschlösung gleichzeitig mit körnigem Pyrophosphat und flüssigem Silikat in den oben angegebenen Mengen zugegeben. Die Ergebnisse sind folgende:

50

Härte:	R (HWU):	S (HWU):
0,15 g/l (9 grains)	9,3	1,0
0,19 g/l (11 grains)	3,4	0
LSD _{0,05} = 2		

60

Der obige Test zeigt, dass das Silikat in der Aufschlämmung getrocknet werden muss, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu erreichen.

65

Beispiel 8:

Die folgenden Zusammensetzungen werden gemäß der vorliegenden Erfindung durch Sprühtrocknen hergestellt, um die angegebenen Endzusammensetzungen zu erhalten:

	T	U
$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	1,0%	40,0%
Natriumpyrophosphat	60,0%	5,0%
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,4:1$)	3,0%	2,0%
Natriumalkyl-(durchschnittlich 13)-benzolsulfonat	1,0%	50,0%
Natriumcarbonat	16,0%	1,0%
Kalziumcarbonat	16,0%	2,0%
Feuchtigkeit	3,0%	2,0%

Produkte T und U ergeben eine zufriedenstellende Reinigungsleistung.

Beispiel 9:

Nachstehend werden Varianten der vorliegenden Erfindung angeführt:

	V	W	X	Z
Natriumalkyl-($\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$)-triäthoxysulfat	14,9%	40,0%	5,0%	3,0%
Natriumpyrophosphat	60,0%	15,0%	60,0%	12,0%
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,6:1$)	25,0%	—	1,0%	—
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 4,0:1$)	—	15,0%	—	3,0%
Ton	—	—	33,6%	—
Natriumaluminat	—	—	—	80,0%
Natriumborat	—	28,0%	—	—
Feuchtigkeit	0,1%	2,0%	0,4%	2,0%

Die Produkte V und W werden durch Agglomeration und anschliessendes Trocknen hergestellt. Produkt X wird durch Gefriertrocknen und anschliessendes Ofentrocknen hergestellt und Produkt Z durch Ofentrocknen allein.

Die Produkte V, W, X und Z ergeben eine zufriedenstellende Leistung.

Beispiel 10:

Ein Waschmittelstück wird hergestellt, indem man die folgende Zusammensetzung trocknet, strangpresst und prägt:

Natriumalkylbenzolsulfonat (Hart-ABS)	15%
Natriumpyrophosphat	20%
Kalziumcarbonat	50%
Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,2:1$)	13%
Feuchtigkeit	2%

Beispiel 11:

Es wird ein Waschmittelprodukt hergestellt, indem Aufschlammung mit der folgenden, auf Trockengewicht bezogenen Zusammensetzung sprühtrocknet:

5	Natriumalkyl-($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$)*-triäthoxysulfat	5,5%
	Natriumalkyl-($\text{C}_{11,8}$)*-LAS**	7,0%
	Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%
	Natriumpyrophosphat	24,9%
10	Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,2:1$)	10,1%
	Natriumsulfat	42,0%
	Polyäthylenglykol (Mol-Gewicht 6000)	1,0%
	Feuchtigkeit	2,0%
	Glas H***	1,0%
15	Geringere Bestandteile (Parfums und Aufheller),	Rest auf 100,0%.

* Angenäherte Alkylkettenlänge

20 ** Lineares Alkylbenzolsulfonat

*** Ein glasiges Phosphat, das in das getrocknete Produkt eingemischt wird und 21 Phosphoratome aufweist.

Beispiel 12:

Das folgende Produkt wird durch Sprühtrocknen einer wässrigen Aufschlammung hergestellt, die die folgenden Komponenten auf Basis des Trockengewichts des Fertigproduktes enthält:

30	Natriumtalgalkoholsulfat	5,5%
	Natriumalkyl-(durchschnittlich 11,8)-benzolsulfonat	7,0%
	Natriumalkyl-($\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$)-triäthoxysulfat	5,5%
35	Natriumsilikat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,2:1$)	8,0%
	Natriumpyrophosphat	13,0%
	Natriumcarbonat	18,0%
	Natriumsulfat	20,0%
	Feuchtigkeit	3,0%

40 Das getrocknete Produkt aus der Aufschlammung wird anschliessend mit $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ vermischt, wobei ein Fertigprodukt erhalten wird, das 20 Gew.-% Aluminosilikates enthält. Das Produkt ergibt eine wirksame Reinigung.

Beispiel 13:

45 Die folgenden Produkte werden durch Sprühtrocknen hergestellt und ergeben die angegebene Leistung bei der Entfernung von Tonschmutz, weisen den angegebenen Feuchtigkeitsgehalt und das angegebene $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ -Molverhältnis auf und liefern im Filtrat das gleichfalls angegebene SiO_2 :Pyrophosphat-Molverhältnis.

Komponenten:	BB	CC	DD	EE	FF	GG
Natriumpyrophosphat	26,2	26,2	26,2	26,2	26,2	26,2
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O)						
2,0	10,0	10,0	-	-	-	-
2,58	-	-	10,0	10,0	-	-
3,2	-	-	-	-	10,0	10,0
Natriumtalgalkoholsulfat	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Natrium-C _{11,2} -alkylbenzolsulfonat	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Natrium-C ₁₆ -alkyltriäthoxysulfat	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Natriumsulfat	42,0	38,0	42,0	38,0	42,0	38,0
Feuchtigkeit	1,8	6,1	2,3	6,1	1,8	7,7
Geringere Bestandteile, Rest auf	100%					
SiO ₂ :H ₂ O (molar)	1,11	0,33	0,94	0,35	1,27	0,30
Filtrat						
Silikat:Pyrophosphat (molar)	0,57	0,96	0,53	1,15	0,36	1,09
Filtrat SiO ₂ :Gesamt-SiO ₂ aus dem	0,58	0,85	0,43	0,94	0,28	0,84
Natrium- oder Kaliumsilikat (molar)						
Dacron-Polyester HWU 0,15 g/l (9 grains/Gallone)	40,2	24,5	46,4	29,2	52,5	28,1

In der obigen Tabelle sind die Zusammensetzungen BB, DD und FF solche gemäss der vorliegenden Erfindung.