



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 17/00, 3/12, 1/72</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/00189 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Januar 1990 (11.01.90)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00716 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1989 (26.06.89) (30) Prioritätsdaten: P 38 22 479.8 2. Juli 1988 (02.07.88) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SMOLKA, Heinz [DE/DE]; Reichenberger Straße 4, D-7918 Illertissen (DE). WEGENER, Ingo [DE/DE]; Am Falder 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Marconistraße 13, D-4000 Düsseldorf (DE). MEFFERT, Alfred [DE/DE]; Marie-Curie-Straße 10, D-4019 Monheim (DE). REÜTER, Herbert [DE/DE]; Lindenstraße 16, D-4006 Erkrath 2 (DE). SYLDATK, Andreas [DE/DE]; Am Nettchesfeld 25,</p>		<p>D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: WASHING AGENT ADDITIVES WITH IMPROVED DISPERSIBILITY (54) Bezeichnung: WASCHMITTELADDITIV MIT VERBESSERTEM EINSPÜLVERHALTEN (57) Abstract Granular washing agent additives consisting of a granular porous water-soluble or water-dispersible carrier material and water-soluble or water-dispersible non-ionic tensides adsorbed on the carrier material possess improved solubility and dispersibility in the washing machine, if the adsorbed non-ionic tenside is present in a homogeneous mixture with a hydrophobic substance containing polar groups in a weight ratio of 99:1 to 60:40. Preferably the hydrophobic substance consists of fatty acids with 12 to 22 carbon atoms. (57) Zusammenfassung Körnige Waschmitteladditive, bestehend aus einem körnigen, porösen, in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Trägermaterial und daran adsorbierten wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden, weisen ein verbessertes Lösungs- und Einspülverhalten in der Waschmaschine auf, wenn das adsorbierte nichtionische Tensid im homogenen Gemisch mit einer hydrophoben, polare Gruppen aufweisenden Substanz vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu hydrophober Substanz 99:1 bis 60 zu 40 beträgt. Vorzugsweise besteht die hydrophobe Substanz aus Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Fasso	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BG	Bulgarien	IT	Italien	SD	Sudan
BJ	Benin	JP	Japan	SE	Schweden
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LJ	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"Waschmitteladditiv mit verbessertem Einspülverhalten"

Die Erfindung betrifft ein körniges Waschmitteladditiv, enthaltend flüssige bis pastöse nichtionische Tenside, die an einem körnigen, Trägermaterial adsorbiert sind. Das Mittel eignet sich vorzüglich für den Einsatz in phosphatfreien bzw. phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln. Es besitzt ein erheblich verbessertes Einspülverhalten, d. h. es bildet keine ungelösten Rückstände in den Einspülvorrichtungen von Waschautomaten und verbessert darüber hinaus das Einspülverhalten von Waschmittelgemischen in derartigen Vorrichtungen.

Nichtionische Tenside besitzen bekanntlich ein sehr hohes Reinigungsvermögen, was sie insbesondere zur Verwendung in Kaltwaschmitteln bzw. 60 °C-Waschmitteln geeignet macht. Ihr Anteil läßt sich bei der allgemein üblichen Waschmittelherstellung mittels Sprühtrocknung jedoch nicht wesentlich über 8 bis 10 Gewichtsprozent hinaus steigern, da es sonst zu einer übermäßigen Rauchbildung in der Abluft der Sprühtürme sowie mangelhaften Rieseigenschaften des Sprühpulvers kommt. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf das zuvor sprühgetrocknete Pulver aufgemischt, bzw. auf eine Trägersubstanz aufgesprüht wird. Als Trägersubstanz wurden lockere, insbesondere sprühgetrocknete, wasserlösliche Salze, wie Phosphate, Silikate, Borate bzw. Perborate oder in bestimmter Weise zuvor hergestellte Salzmische, z. B. solche aus Natriumtriphosphat und Natriumsilikat oder aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat ebenso vorgeschlagen wie

. . .

wasserunlösliche Verbindungen, z. B. Zeolithe, Bentonite und Siliciumdioxid (Aerosil) sowie Gemische der genannten Stoffe. Alle bekannten Mittel weisen gewisse Nachteile auf. Phosphate stellen ein besonders leichtlösliches Trägermaterial dar, sind aber wegen ihrer eutrophierenden Eigenschaften vielfach unerwünscht. Borate bzw. Perborate besitzen ein nur beschränktes Aufnahmevermögen für flüssige Stoffe, während spezielle Adsorptionsmittel, wie Kieselgur und Aerosil als inerte Bestandteile keinen Beitrag zur Waschwirkung liefern.

Besser bewährt haben sich Gemische aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Trägermaterialien. In DE 32 06 265 sind phosphatfreie Trägerkörner beschrieben, die aus 25 bzw. 52 % Natriumcarbonat bzw. -hydrogencarbonat, 10 bis 50 % Zeolith, 0 bis 18 % Natriumcarbonat und 1 bis 20 % Bentonit bzw. 0,05 bis 2 % Polyacrylat bestehen. Aus DE 34 44 960-A1 ist ein körniges Adsorptionsmittel bekannt, das hohe Anteile an flüssigen bis pastösen Waschmittelbestandteilen, insbesondere nichtionischen Tensiden aufzunehmen vermag und (auf wasserfreie Substanz bezogen)- aus 60 bis 80 Gew.-% Zeolith, 0,1 bis 8 Gew.-% Natriumsilikat, 3 bis 15 Gew.-% an Homo- oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, 8 bis 18 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden enthält und durch Sprühtrocknung erhältlich ist. Das EP 149 264 lehrt, daß man für diesen Zweck auch bekannte sprühgetrocknete Zeolithe sowie deren Gemische mit anorganischen Salzen, wie Natriumsulfat, verwenden kann, wobei die Korngröße und das Schüttgewicht dieser Sprühprodukte im üblichen Rahmen liegen.

In der Praxis hat sich nun gezeigt, daß in Waschmaschinen mit ungünstig konstruierten Einspülvorrichtungen solche Produkte im Verlauf der Einspülphase nicht vollständig gelöst bzw. eingespült werden und Rückstände hinterlassen. Dieses verschlechterte Einspülverhalten zeigen nicht nur die mit dem nichtionischen Ten-

. . . .

sid imprägnierten körnigen Produkte, sondern auch deren Mischungen mit üblichen pulverförmigen Waschmitteln. Das hat zur Folge, daß ein an sich gut einspülbares Pulvergemisch insgesamt schlecht einspülbar wird, wenn es zusätzlich eine derartige mit nichtionischen Tensiden imprägnierte Pulverkomponente im Gemisch enthält.

Es bestand daher die Aufgabe, das Einspülverhalten derartiger Waschmitteladditive zu verbessern. Gegenstand der Erfindung ist somit ein körniges Waschmitteladditiv mit verbessertem Einspülverhalten, bestehend aus einem körnigen, porösen, in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Trägermaterial und daran adsorbierbaren, wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß (a) das adsorbierte nichtionische Tensid im homogenen Gemisch mit (b) einer hydrophoben, polare Gruppen aufweisenden Substanz vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 99 : 1 bis 60 zu 40 beträgt.

Als körniges Trägermaterial eignen sich bekannte Zusammensetzungen, die eine poröse Struktur aufweisen und zu Aufnahme von flüssigen bis pastösen, wasserlöslichen nichtionischen Tensiden geeignet sind. Sie können sowohl aus wasserlöslichen Salzen aufgebaut sein, d. h. aus Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfaten, Silikaten, Boraten und, wo dies aus ökologischen Gründen vertretbar ist, Phosphaten, Diphosphaten und Triphosphaten sowie deren Gemischen. Von größerem Interesse sind jedoch Trägerkörner, die ganz oder teilweise aus wasserunlöslichen Waschmittelbestandteilen bestehen, da sie über ein höheres Adsorptionsvermögen gegenüber nichtionischen Tensiden verfügen. Hierzu zählen Zeolithe und Schichtsilikate sowie deren Gemische. Als besonders geeignet haben sich Trägerkorngemische erwiesen, die Zeolithe bzw. Schichtsilikate im Gemisch mit wasserlöslichen Salzen, wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumcitrat enthalten. Darüberhinaus können die Trägerkörner zusätzlich polymere

. . .

re Polycarboxylate enthalten, welche die Abriebfestigkeit der Körner verbessern und gleichzeitig als Co-BUILDER wirken.

Geeignete Zeolithe sind solche vom Zeolith A-Typ. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 % liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) beträgt 1 bis 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g.

Geeignete Schichtsilikate sind solche natürlichen und synthetischen Ursprungs, wie sie z. B. aus DE 23 34 899-B2, EP 26 529-A1 und DE 35 26 405-A1 bekannt sind. Ihre Verwendbarkeit als Bestandteil von Trägerkörnern ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt.

Beispiele für in den Trägerkörnern enthaltene homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren wasserlöslichen Salze, von denen die Natriumsalze bevorzugt verwendet werden, sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Molprozent, vorzugsweise weniger als 30 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere

der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der homo- bzw. copolymeren Polycarboxylate beträgt im allgemeinen 2 000 bis 150 000, vorzugsweise 5 000 bis 100 000. Ihr Anteil an dem Adsorptionsmittel beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 7 Gew.-%, berechnet als Natriumsalz. Mit steigendem Anteil an Polysäure bzw. deren Salzen nimmt die Beständigkeit der Körner gegen Abrieb zu. Bei einem Anteil ab 2 Gew.-% wird bereits eine hinreichende Abriebfestigkeit erzielt. Optimale Abriebeigenschaften weisen Gemische mit 2,5 bis 7 Gew.-% an Natriumsalz der Polysäure auf.

Ein weiterer bevorzugter Bestandteil der Trägerkörner ist Natriumsulfat, das zu einer Verbesserung der Kornstruktur und der Erhöhung des Schüttgewichtes der Mittel beitragen kann.

Die Zusammensetzung der Trägerkörner kann beliebig sein, jedoch sind solche mit 40 bis 80 Gew.-% an Zeolith und/oder Schichtsilikat (wasserfrei gerechnet), 2,5 bis 7 Gew.-% an (co-)polymeren Polycarboxylaten und 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% an Natriumsulfat (Rest: Wasser) bevorzugt im Sinne der Erfindung geeignet, da diese ein hohes Adsorptionsvermögen aufweisen und in Verbindung mit dem adsorbierten Gemisch aus nichtionischen Tensiden und wasserunlöslicher, fettartiger Verbindung besonders auffällig den Effekt der verbesserten Einspülbarkeit zeigen.

Nichtionische Tenside (Bestandteil a) gemäß Erfindungsdefinition sind Alkoxylierungsprodukte mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest und 3 bis 20 Glykoethergruppen. Hierzu zählen Ethoxylierungsprodukte von Alkoholen, vicinalen Diolen, Ami-

. . .

nen, Thioalkoholen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Weiterhin sind Alkylphenolpolyglykoether mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und 3 bis 10 Ethylenglykoethergruppen brauchbar. Schließlich kommen auch Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter der Bezeichnung Pluronic handelsüblich sind, in Betracht.

Bevorzugte Waschmittelbestandteile, die an dem körnigen Adsorptionsmittel gebunden sind und mit diesem zusammen als rieselfähiges Gemisch vorliegen, sind flüssige bis pastöse nichtionische Tenside aus der Klasse der Polyglykoether, abgeleitet von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen. Diese Alkohole können gesättigt oder olefinisch ungesättigt, linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxo-Rest) sein. Ihre Umsetzungsprodukte mit Ethylenoxid (EO) bzw. Propylenoxid (PO) sind wasserlösliche bzw. in Wasser dispergierbare Gemische von Verbindungen mit unterschiedlichem Alkoxylierungsgrad. Die Zahl der EO- bzw. PO-Gruppen entspricht dem statistischen Mittelwert.

Beispiele für geeignete ethoxylierte Fettalkohole sind C_{12-18} -Cocosalkohole mit 3 bis 12 EO, C_{16-18} -Talgalkohol mit 4 bis 16 EO, Oleylalkohol mit 4 bis 12 EO sowie aus anderen nativen Fettalkoholgemischen erhältliche Ethoxylierungsprodukte entsprechender Ketten- und EO-Verteilung. Aus der Reihe der ethoxylierten Oxoalkohole sind beispielsweise solche der Zusammensetzung $C_{12-15} + 5$ bis 10 EO und $C_{14}-C_{15} + 6$ bis 12 EO geeignet. Durch eine erhöhte Waschkraft sowohl gegenüber fettartigen und mineralischen Anschmutzungen zeichnen sich Gemische aus niedrig und hoch ethoxylierten Alkoholen aus, beispielsweise solche aus Talgalkohol + 3 bis 6 EO und Talgalkohol + 12 bis 16 EO oder C_{13-15} -Oxoalkohol + 5 EO und C_{12-14} -Oxoalkohol + 8 bis 12 EO. Weiterhin sind auch Ethoxylate geeignet, die EO-Gruppen und PO-Gruppen enthalten, z. B. C_{12-18} -Alkohole der Formel $R-(PO)_a-(EO)_b$ bzw. $R-(EO)_b-(PO)_c$, worin a Zahlen von 1 bis 3, b solche von 5 bis 20 und c solche von 1 bis 10 (b größer als c) bedeuten.

. . .

Der Bestandteil (b) gemäß Erfindungsdefinition, dessen Zusatz die Löslichkeitseigenschaften und das Einspülverhalten der mit nicht-ionischen Tensiden imprägnierten Adsorptionsmittel überraschenderweise verbessert, besteht aus in Wasser schwer oder nicht löslichen, wohl aber dispergierbaren, hydrophobe Reste aufweisenden Verbindungen mit polaren Endgruppen. Beispiele hierfür sind seifenbildende Fettsäuren und deren Derivate. Hierzu zählen Fettsäureester, wie Partialester von mehrwertigen Alkoholen, Partialglyceride und Fettsäureglykolester, Fettsäureamide einschließlich der Fettsäureethanolamide und Fettsäurepropanolamide, Fettsäurepartialamide von Alkylendiaminen, Fettamine, quartäre Ammoniumbasen bzw. deren Salze, Fettalkohole sowie schwerlösliche anionische Tenside, wie die Di-salze von Alphasulfofettsäuren. Auch Gemische derartiger schwer löslicher bzw. unlöslicher Verbindungen können eingesetzt werden. Die Anzahl der C-Atome soll in den hydrophoben Resten mindestens 10, üblicherweise 12 bis 22 betragen. Die Gewichtsverhältnisse von nichtionischem Tensid zu hydrophober Zusatzverbindung beträgt 99 : 1 bis 60 : 40, vorzugsweise 98 : 2 bis 80 : 20. Wesentlich für den Erfolg ist, daß nichtionisches Tensid und Zusatzstoff ein homogenes Gemisch bilden. Ein aufeinanderfolgendes Aufbringen der Einzelstoffe auf die Trägerkörner führt nicht zu einer Verbesserung des Löslichkeits- und Einspülverhaltens.

Bevorzugte Beispiele aus der Gruppe der hydrophoben Verbindungen sind Cocos-, Talg- und Rübölfettsäuren, die auch gehärtet sein können, Gemische als Talgfettsäurepartialglycerid und dem Talgfettsäurepartialamid des Hydroxyethyl-ethylendiamins und quartäre Ammoniumsalze, die mindestens einen hydrophoben C₁₂₋₁₈-Rest enthalten, wie C₁₂₋₁₈-Alkyl-trimethyl-ammoniumchlorid und Di-talgalkyl-dimethyl-ammoniumchlorid.

. . .

Besonders bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Arachinsäure sowie deren Gemische. Auch ungesättigte, Fettsäuren, wie Ölsäure, können anwesend sein, jedoch beträgt deren Anteil am Fettsäuregemisch vorzugsweise höchstens 70 Gew.-%, insbesondere höchstens 50 Gew.-%. Die Gemische sollen möglichst frei sein von Fettsäuren mit weniger als 12 C-Atomen.

Die letztgenannten, kürzerkettigen Fettsäuren, die in Gemischen natürlichen Ursprungs vielfach in meist geringer Menge enthalten sind, können bereits in geringen Anteilen dem Produkt einen unerwünschten Geruch verleihen. Auch technische Ethoxylate können solche geruchsintensiven Bestandteile in Spuren enthalten, die sich dann dem Produkt bzw. dem fertigen Waschmittel mitteilen. Zu den weiteren unerwünschten Bestandteilen technischer Ethoxylate zählen nicht umgesetztes Ethylenoxid und Dioxan. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Fettsäuren und die nichtionischen Tenside, vorteilhaft jedoch deren Gemische, vor dem Aufbringen auf das adsorptiv wirkende Trägerkorn desodoriert. Dies geschieht vorteilhaft durch Behandlung mit Wasserdampf bzw. Zusatz von Wasser und Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen oberhalb 100 °C bis 200 °C. Die störenden Nebenbestandteile werden zusammen mit dem abgeführten Wasserdampf entfernt. Besonders vorteilhaft ist es, daß geringe Wassermengen, die üblicherweise bei einer solchen Desodorierungs-Behandlung im Produkt verbleiben und im vorliegenden Falle zwischen 1 und 6 Gew.-%, meist 2 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das desodorierte Gemisch) betragen, nicht entfernt werden müssen, sondern im Gemisch verbleiben können. Diese Wassermengen bewirken, daß die Gemische aus nichtionischem Tensid und Fettsäure flüssig und vergleichsweise niedrigviskos bleiben und nicht vor dem Aufbringen auf das adsorbierende Trägerkorn erwärmt bzw. aufgeschmolzen werden müssen. Andererseits ist der Wassergehalt so gering, daß er die Adsorptionskapazität und die Rieseigenschaften des fer-

. . .

tigen Produktes nicht beeinträchtigt.

Das Aufbringen der flüssigen, ggf. erwärmten Gemische auf das körnige Trägermaterial kann durch Zumischen, vorzugsweise Aufsprühen erfolgen, wobei das Trägermaterial zweckmäßigerweise durch geeignete Mischvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Eine weitere Nachbehandlung des körnigen Adsorbates ist nicht erforderlich. Allerdings kann ein mehrstündiges Ruhenlassen des Produktes bei hohen Gehalten an aufgebrachtem flüssigen Material zweckmäßig sein, da dessen Diffusion in das Korninnere einige Zeit in Anspruch nimmt. Die Bestimmung der Rieselfähigkeit und des Einspülverhaltens wird daher zweckmäßigerweise nach 24 Std. vorgenommen.

Nach dem Aufbringen des flüssigen Zusatzstoffes können die Körner gegebenenfalls noch mit feinteiligen Pulvern bestäubt bzw. oberflächlich beschichtet werden. Hierdurch kann die Rieselfähigkeit noch weiter verbessert und das Schüttgewicht geringfügig erhöht werden. Geeignete Puderungsmittel weisen eine Korngröße von 0,001 bis höchstens 0,1 mm, vorzugsweise von weniger als 0,05 mm auf und können in Anteilen von 0,03 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das mit Zusatzstoff beladene Adsorptionsmittel angewendet werden. In Frage kommen z. B. feinpulvrige Zeolithe, Kieselsäureaerogel (Aerosil^(R)), farblose oder farbige Pigmente, wie Titandioxid sowie andere, bereits zum Pudern von Körnern bzw. Waschmittelteilchen vorgeschlagene Pulvermaterialien, wie feinpulvriges Natriumtripolyphosphat, Natriumsulfat, Magnesiumsilikat und Carboxymethylcellulose. Im allgemeinen ist eine solche Nachbehandlung jedoch überflüssig, zumal durch sie das Einspülverhalten nicht verbessert wird.

Die Waschmitteladditive können mit dem körnigen bzw. pulverförmigen Waschmittel, beispielsweise einem Turmsprühpulver sowie

. . .

dessen Gemischen mit weiteren Pulverkomponenten, wie Persalze, Enzymgranulate, Bleichaktivatoren bzw. Entschäumer enthaltenden Granulaten, in bekannter Weise vereinigt und vermischt werden. Das günstige Einspülverhalten der erfindungsgemäßen Additive überträgt sich auch auf diese komplexen Gemische unabhängig vom Mischungsverhältnis. In der Praxis enthalten die zusammengemischten Waschmittel im allgemeinen 10 bis 40 Gew.-% des erfindungsgemäßen Additivs.

Es war im hohen Maße überraschend, daß der Zusatz einer hydrophoben, d. h. fettartigen, in Wasser unlöslichen Verbindung das Einspül- und Lösungsverhalten der Trägerkörner und der damit im Gemisch vorliegenden Waschmittel verbessert, zumal mit wasserlöslichen bzw. tensidischen Zusatzstoffen kein vergleichbarer Effekt erzielt wird.

Beispiele 1 - 3

Es wurde ein sprühgetrocknetes körniges Trägermaterial folgender Zusammensetzung verwendet (Angaben in Gewichtsprozent):

- 68,0 % Zeolith NaA (wasserfrei gerechnet)
- 6,2 % Arylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Na-Salz)
- 5,0 % Natriumsulfat
- 2,1 % ethoxylierter C₁₂₋₁₈-Alkohol + 5 EO
- 18,7 % Wasser

Die Korngröße betrug (in Gew.-%):

- | | |
|--------------|------|
| 1,2 - 0,8 mm | 3 % |
| 0,8 - 0,4 mm | 34 % |
| 0,4 - 0,2 mm | 50 % |
| 0,2 - 0,1 mm | 12 % |
| unter 0,1 mm | 1 % |

Das Schüttgewicht betrug 550 g/l.

Die Körner wurden in einer Sprühmischapparatur, bestehend aus einer horizontal angeordneten, mit Misch- und Förderorganen und

...

Sprühdüsen ausgerüsteten zylindrischen Trommel (LÖDIGE-Mischer) mit geschmolzenen nichtionischen Tensiden und deren Gemischen mit verschiedenen Zusätzen besprüht. Die Temperatur des Adsorptionsmittels betrug 20 °C, die der Tensidschmelze 45 °C. Die Tensidschmelzen bestanden aus Gemischen ethoxylierter Alkohole (4 Gewichtsteile C₁₂₋₁₈-Cocosalkohol + 5 EO und 1 Gewichtsteil C₁₂₋₁₄-Cocosalkohol + 3 EO) und Fettsäuren (hydrierte Talgfettsäuren, Erstarrungspunkt 35 °C) unterschiedlicher Zusammensetzung. Auf 82,9 Gewichtsteile Trägermaterial wurden 17,7 Gewichtsteile Tensidschmelze aufgebracht.

In einer ersten Versuchsreihe E1 wurde das Einspülverhalten der so hergestellten Produkte nach 24stündiger Lagerzeit untersucht, wobei Bedingungen simuliert wurden, die einer unter kritischen Bedingungen betriebenen Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine entsprechen. In die Versuchsvorrichtung (ZANUSSI-Einspülrinne) wurden jeweils 100 g Produkt eingegeben und nach einer Ruhezeit von 1 Minute 10 Liter Leitungswasser innerhalb 90 Sek. eingespeist. Verbleibende Rückstände wurden in nassem Zustand zurückgewogen und 30 % des Gewichtes als Wasser rechnerisch abgezogen. In einer zweiten Versuchsreihe E2 wurden Gemische aus 25 Gewichtsteilen der Produkte und 75 Gewichtsteilen eines konventionellen Haushaltswaschmittels (50 Gewichtsteile sprühgetrocknetes Pulver, 25 Gewichtsteile Natriumperborat-tetrahydrat) getestet.

Weiterhin wurden die Gemische gemäß Versuchsreihe E2 auf ihre Neigung zur Verklumpung (Klumptest) und ihr Ausschüttverhalten aus einem Kartonage-Paket (Paket-Test) geprüft und entsprechend bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Erfindungsgemäße Beispiele sind numeriert, Vergleichsversuche mit V bezeichnet. % N = Niotensid und % F = % Fettsäure geben das Mischungs-

. . .

verhältnis in der Tensidschmelze an. Es zeigt sich, daß durch steigende Gehalte an Fettsäure bis zu einem Gehalt von ca. 40 % das Einspülverhalten deutlich verbessert wird. Oberhalb dieses Bereiches wird keine Produktverbesserung mehr erzielt.

Tabelle 1

Beispiel	Verhältnis		Einspülverhalten		Klump- test	Paket- test
	% N	% F	E1	E2		
V1	-	-	10 g	15 g	++	++
V2	100	0	44 g	6 g	++	++
1	90	10	22 g	2 g	++	++
2	80	20	12 g	1 g	++	+
3	60	40	2 g	3 g	+	0
V3	40	60	0 g	5 g	-	-
V4	20	80	4 g	17 g	-	-

++ = sehr gut

+ = gut

o = befriedigend

- = unbefriedigend

Beispiele 4 und 5

In einer weiteren Versuchsreihe (4) wurden bei im übrigen identischen Bedingungen die in Beispiel 1 verwendete, gehärtete Talgfettsäure durch ein Gemisch aus 50 % Ölsäure, 30 % Stearinsäure und 20 % Palmitinsäure ersetzt. In einem weiteren Versuch (5) wurde als Austauschmaterial Cocosfettsäure (C₁₂₋₁₈-Gemisch) eingesetzt.

Tabelle 2

Beispiel	Verhältnis	Einspülverhalten		Klump- test	Paket- test
		E1	E2		
4	80 : 20	13	2	++	+
5	80 : 20	7	5	++	+

Beispiel 6

Ein technisches Gemisch aus (GT = Gewichtsteile)

16 GT C₁₂₋₁₄-Cocosalkohol + 3 EO

64 GT C₁₂₋₁₈-Cocos-Talgalkohol-Gemisch + 5 EO

16 GT technischer Ölsäure aus Talgfettsäure

wurde zwecks Verbesserung der Geruchseigenschaften und Entfernung geringer Anteile an Dioxan und nicht umgesetztem Ethylenoxid 1 Stunde mit bei 130 °C mit Wasserdampf behandelt. Nach Abschluß der Dampfbehandlung wurde der Wassergehalt auf

4 GT Wasser

eingestellt. Die Gemische waren völlig geruchsfrei und bei Raumtemperatur flüssig. Nach Aufbringen von 20 Gew.-% des Gemisches auf 80 Gew.-% eines Trägermaterials gemäß Beispiele 1 - 3 wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, wie in Beispiel 2 angegeben.

Beispiel 7

Ein auf 45 °C erwärmtes Gemisch aus

3,5 Gew.-% C₁₂₋₁₈-Cocosalkohol + 3 EO

12,0 Gew.-% C₁₆₋₁₈-Talgalkohol + 5 EO

wurden auf

89,5 Gew.-% des in Beispiel 1 verwendeten Trägermaterial aufgesprüht (Vergleichsversuch V7). In einem weiteren, erfindungsgemäßen Versuch wurde das Ethoxylatgemisch zuvor mit 0,3 Gew.-% eines 1:1-Gemisches aus Talgfettsäureamid

. . .

des Hydroxyethyl-ethylendiamins
bei 45 °C homogen vermischt und auf
89,2 Gew.-% des Trägermaterials aufgesprüht.
Jeweils 25 Gewichtsteile der beiden Proben wurden mit 50 Ge-
wichtsteilen eines sprühgetrockneten, phosphatfreien Waschmittels
und 25 Gewichtsteilen Natriumperborat trocken vermischt und dem
Einspülttest unterzogen. Im Fall des erfindungsgemäßen Mittels be-
trug der Rückstand 2 g, im Vergleichsversuch 6 g.

Patentansprüche

1. Körniges Waschmitteladditiv mit verbesserten Einspüleigenschaften, bestehend aus einem körnigen, porösen, in Wasser löslichen bzw. dispergierbaren Trägermaterial und daran adsorbierten wasserlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß (a) das adsorbierte nichtionische Tensid im homogenen Gemisch mit (b) einer hydrophoben, polare Gruppen aufweisenden Substanz vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 99 : 1 bis 60 zu 40 beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial zu mindestens 30 Gew.-% aus wasserunlöslichen, feinteiligen Silikaten aus der Klasse der Zeolithe, Bentonite und Schichtsilikate besteht.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionischen Tenside (a) aus Ethoxylierungsprodukten von Alkoholen mit 10 bis 20 C-Atomen und 3 bis 20 Glykoethergruppen bestehen.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide, Fettamine, Fettalkohole, der quartären Ammoniumverbindungen und der Alpha-sulfofettsäuresalze bestehen, die hydrophobe Reste mit 12 bis 22 C-Atome aufweisen.
5. Mittel nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) aus seifenbildenden Fettsäuren besteht.

. . .

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis (a) : (b) 98 : 2 bis 80 : 20 beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestandteile (a) und (b) als homogenes Gemisch in flüssiger bzw. geschmolzener Form dem körnigen Trägermaterial zumischt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch bei Temperaturen oberhalb 100 °C mit Wasserdampf unter Entfernung flüchtiger Bestandteile vorbehandelt und mit einem Wassergehalt von 1 bis 6 Gew.-% dem Trägermaterial zumischt.
9. Pulverförmiges bis körniges Waschmittel, enthaltend 10 bis 40 Gew.-% des Waschmitteladditivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8900716

SA 29497

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/11/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

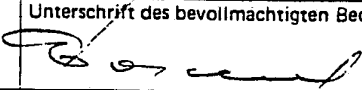
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4347152	31-08-82	US-A- 4260651	07-04-81
		AT-B- 366096	10-03-82
		AU-B- 528297	21-04-83
		AU-A- 3114977	07-06-79
		BE-A- 861435	31-03-78
		CA-A- 1094423	27-01-81
		CH-A- 633580	15-12-82
		DE-A, C 2752976	08-06-78
		FR-A, B 2372893	30-06-78
		GB-A- 1591518	24-06-81
		NL-A- 7713385	06-06-78
		SE-B- 435728	15-10-84
		SE-A- 7713165	03-06-78
		US-A- 4666740	19-05-87
		US-A- 4663194	05-05-87
US-A- 3920586	18-11-75	None	
EP-A- 0200953	12-11-86	DE-A- 3514364	23-10-86
		JP-A- 61247798	05-11-86
		US-A- 4675124	23-06-87
EP-A- 0228011	08-07-87	DE-A- 3545947	02-07-87
		JP-A- 62158800	14-07-87
		US-A- 4849125	18-07-89
NL-A- 6612304	01-03-68	NL-A- 6612305	01-03-68
		NL-A- 6612306	01-03-68

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 89/00716**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁵ : C 11 D 17/00, C 11 D 3/12, C 11 D 1/72		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁵ :	C 11 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	US, A, 4347152 (H. WIXON) 31. August 1982, siehe Beispiel 3 --	1-4, 6, 7
X	US, A, 3920586 (L. BONAPARTE) 18. November 1975, siehe Spalte 11, Zeile 49 - Spalte 12, Zeile 34; Beispiele 2, 3 --	1, 3-7, 9
Y	EP, A, 0200953 (HENKEL) 17. Dezember 1986, siehe Ansprüche 1, 7; Beispiel 1 --	1-4, 7, 9
Y	EP, A, 0228011 (HENKEL) 8. Juli 1987, siehe Seite 5, Zeile 46 - Seite 6, Zeile 18 --	1-4, 7, 9
X	NL, A, 6612304 (KON. DOBBELMAN N.V.) 1. März 1968, siehe Ansprüche; Seite 2, Zeilen 30-33 -----	1, 3, 4
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. November 1989		06.12.89
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 F.M. VRIJNDAG

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8900716
 SA 29497

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/11/89
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4347152	31-08-82	US-A- 4260651	07-04-81
		AT-B- 366096	10-03-82
		AU-B- 528297	21-04-83
		AU-A- 3114977	07-06-79
		BE-A- 861435	31-03-78
		CA-A- 1094423	27-01-81
		CH-A- 633580	15-12-82
		DE-A, C 2752976	08-06-78
		FR-A, B 2372893	30-06-78
		GB-A- 1591518	24-06-81
		NL-A- 7713385	06-06-78
		SE-B- 435728	15-10-84
		SE-A- 7713165	03-06-78
		US-A- 4666740	19-05-87
US-A- 4663194	05-05-87		
US-A- 3920586	18-11-75	Keine	
EP-A- 0200953	12-11-86	DE-A- 3514364	23-10-86
		JP-A- 61247798	05-11-86
		US-A- 4675124	23-06-87
EP-A- 0228011	08-07-87	DE-A- 3545947	02-07-87
		JP-A- 62158800	14-07-87
		US-A- 4849125	18-07-89
NL-A- 6612304	01-03-68	NL-A- 6612305	01-03-68
		NL-A- 6612306	01-03-68

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82