

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82111827.0

51 Int. Cl.³: **C 11 D 3/08**

22 Anmeldetag: 20.12.82

30 Priorität: 28.12.81 DE 3151536

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.08.83
Patentblatt 83/31

72 Erfinder: **Reuter, Herbert, Dr., Gerresheimer
Strasse 276, D-4010 Hilden (DE)**
Erfinder: **Seiter, Wolfgang, Dr., Am Kreuzfeld 61,
D-4040 Neuss 1 (DE)**
Erfinder: **Wegener, Ingo, Am Falder 20,
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**

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

54 **Starkschäumendes, körniges Waschmittel mit erhöhter Kornstabilität und Verfahren zu dessen Herstellung.**

57 Das sprühgetrocknete, starkschäumende Waschmittelgranulat weist ein Schüttgewicht von nicht mehr als 450 g/l auf und zeichnet sich bei hohem Gehalt an anionischen Tensiden durch eine gegen mechanische und witterungsbedingte Einflüsse widerstandsfähige Kornstruktur aus. Das Waschmittelgranulat enthält eine Tensidkomponente aus Alkylbenzolsulfonat und Fettsäurealkoholsulfat, eine Builderkomponente aus Natriumtripolyphosphat, feinkristallinem Natriumaluminiumsilikat (Zeolith NaA) und Natriumsilikat. Zur Herstellung wird eine wässrige Aufschlämmung der Komponenten in einer Sprühvorrichtung zerstäubt. Das erhaltene Sprühprodukt weist eine poröse Kornstruktur auf mit einer mittleren Korngröße von 0,4–0,8 mm; das Schüttgewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 250–400 g/l.

EP 0 084 657 A1

4000 Düsseldorf, den 11. 8. 1982
Henkelstraße 67

0084657
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Wa/St *WA*

Anmeldungstext für Auslandsanmeldungen

D 6519 EP

"Starkschäumendes, körniges Waschmittel mit erhöhter Kornstabilität und Verfahren zu dessen Herstellung"

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Waschmittel, das
- 5 einen hohen Gehalt an anionaktiven Tensiden aufweist und sich durch eine gegen mechanische bzw. ungünstige witterungsbedingte Einflüsse widerstandsfähige Kornstruktur auszeichnet und insbesondere zur manuell durchgeführten
- 10 Wäsche geeignet ist. Solche Mittel eignen sich insbesondere für die Anwendung in Entwicklungsländern, in denen meist noch unter vergleichsweise einfachen Bedingungen, d.h. im Bottich und ohne zusätzliche Wärmeanwendung gewaschen wird.
- 15 Mittel, die in derartigen Fällen zur Anwendung kommen, müssen eine Reihe von besonderen Anforderungen erfüllen. Da sie auf dem Wege vom Hersteller bis zum Verbraucher nicht selten mehrfach umgefüllt und meist über lange, vielfach mangelhafte Transportwege verfrachtet werden,
- 20 müssen erhöhte Anforderungen an die Kornfestigkeit gestellt werden. Die Festigkeit und einwandfreie Rieselfähigkeit sollen auch unter ungünstigen klimatischen Bedingungen, insbesondere hoher Luftfeuchtigkeit erhalten bleiben. Die Mittel sollen nicht nur als Alleinwaschmittel
- 25 verwendbar sein, sondern auch mit im jeweiligen Verbraucherland üblichen und leicht zugänglichen Zusatzmitteln, wie Seifenpulver, Bleichmittel und dergl., leicht mischbar und verträglich sein, wobei die Kornstruktur auch bei einem nicht unter optimalen Bedingungen durchge-

fürten Mischprozeß weitgehend erhalten bleiben und so abgestimmt sein soll, daß es beim Weitertransport der Produkte nicht zu Entmischungserscheinungen kommt. Andererseits soll das Korn trotz seiner Festigkeit beim Ein-
5 bringen in kaltes Wasser schnell zerfallen und sich nach kurzem Rühren lösen.

Ein nicht ausreichend informierter, u.U. leseunkundiger Verbraucher beurteilt die Wirkung eines Waschmittels in
10 der Regel nach der Schaumentwicklung und bemißt danach die Einsatzmenge, weshalb Starkschäumer zu bevorzugen sind, um eine Überdosierung und daraus resultierende Umweltschäden zu vermeiden. Nichtionische Tenside sind wegen ihrer geringen Schaumneigung für diesen Zweck daher
15 weniger geeignet, zumal sie die Eigenschaft besitzen, die Haut besonders nachhaltig zu entfetten und ein unangenehmes Hautgefühl zu hinterlassen.

Es sind bereits Waschmittel bekannt, die aus kompakten
20 Körnern und darin einverleibten Waschaktivsubstanzen bestehen, so z.B. der DE-OS 25 36 594 bzw. der DE-OS 27 42 683 (US-PS 4 269 722). Hierbei handelt es sich um sogenannte Trägerkörner, die durch Sprühtrocknung bzw. gezielte Formgebung ohne Detergenzzusatz hergestellt und
25 anschließend mit flüssigen bzw. geschmolzenen nichtionischen Tensiden beaufschlagt werden. Eine solche Arbeitsweise verlangt mehrere Verfahrensschritte und ist vergleichsweise aufwendig. Für salzartige Aniontenside kommt eine solche Arbeitsweise nicht in Betracht. Außerdem
30 weisen derartige Pulver eine sehr kompakte Kornstruktur und ein vergleichsweise hohes Schüttgewicht von über 500 g/l, meistens von 600 bis 800 g/l auf. Solche dichten, spezifisch schweren Waschmittelkörner lösen sich jedoch nur sehr langsam in kaltem oder mäßig erwärmtem Wasser.
35 Da sie im Gegensatz zu lockeren Sprühpulvern in der Waschlauge sofort zu Boden sinken, bildet sich bei Anwendung im Waschbottich ein Bodensatz, der sich erst nach sehr

langem Umrühren vollständig auflöst. Zusätzlich ist in solchen Fällen die Beurteilung, ob der Lösungsvorgang beendet ist, sehr erschwert.

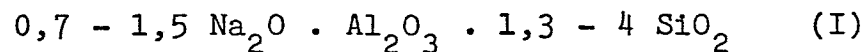
5 Bekanntlich lassen sich körnige Waschmittel auch durch Zerstäubungstrocknung herstellen, jedoch entstehen bei der Sprühtrocknung üblicher Waschmittelzusammensetzungen im allgemeinen verhältnismäßig weiche, lockere Pulver mit Hohlkugelstruktur. Ihr Schüttgewicht liegt in der Regel deutlich unter 500 g/l und beträgt im allgemeinen 200
10 bis 350 g/l. Derartige Pulver, die üblicherweise durch Versprühen eines wasserhaltigen Detergensbreies unter hohem Druck mittels feststehender Düsen hergestellt werden, weisen zwar ein optimales Lösungsverhalten auf, sind jedoch gegen mechanische Beanspruchung verhältnis-
15 mäßig empfindlich. Ältere, mit rotierenden Sprühorganen ausgerüstete Trocknungsanlagen liefern zwar ein festeres, aber sehr viel feineres Korn mit hohem Staubanteil. Derartige Pulver neigen sehr zum Verklumpen und weisen ein ungünstiges Schüttverhalten auf. Problematisch ist
20 ferner die Zerstäubungstrocknung von Waschmitteln mit hohem, d. h. über 40 % liegendem Anteil an organischer Substanz bei den üblicherweise in den Sprühtürmen herrschenden hohen Trocknungstemperaturen wegen der Gefahr von Staubexplosionen und Autoxidationsvorgängen, die zu
25 einer Verbräunung des Pulvers führen können.

Durch die vorliegende Erfindung werden die aufgezeigten Nachteile vermieden und die sich daraus ergebenden Aufgabenstellung gelöst.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein starkschäumendes, körniges, sprühgetrocknetes Waschmittel mit erhöhter Kornstabilität, enthaltend Aniontenside, Natriumtripolyphosphat, Natriumalumosilikat und Natriumsilikat, gekennzeichnet

durch ein Schüttgewicht von nicht mehr als 450 g/l
sowie einen Gehalt an

- A) 35 bis 50 Gew.-% linearem Natriumalkylbenzolsulfonat
mit 10 - 14 C-Atomen in der Alkylkette,
5 B) 0 bis 15 Gew.-% Natriumfettalkoholsulfat mit 10 -
20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkylenrest,
wobei die Summe der Komponenten (A) und (B) 35 bis 50
Gew.-% beträgt,
C) 5 bis 25 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
10 D) 5 bis 25 Gew.-% feinkristallinem Natriumaluminiumsili-
kat der Formel



- das gebundenes Wasser enthält, ein Calciumbindever-
mögen von wenigstens 100 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS)
15 und eine Teilchengröße von weniger als 25 Mikron auf-
weist, wobei wenigstens 80 Gew.-% der Teilchen eine
Größe von weniger als 10 Mikron besitzen,
E) 5 bis 20 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung
 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5 - 1 : 3,6,$
20 F) 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat und/oder Natriumcarbo-
nat und
G) 8 bis 15 Gew.-% Wasser einschließlich des in den Kom-
ponenten (C) bis (F) gebundenen Wassers bzw. Kristall-
wassers,
25 wobei die Summe der Bestandteile (C) bis (G) 50 bis 65
Gew.-% beträgt.

Bevorzugt sind solche Mittel, in denen die Summe der Kom-
ponenten (A) und (B) 40 bis 48 Gew.-% und die Summe der
Komponenten (C) bis (G) 52 bis 60 Gew.-% beträgt.

...

Die Komponente (A) besteht aus linearem Natriumalkylbenzolsulfonat mit 10 bis 14 C-Atomen in der Alkylkette. Bevorzugtes Beispiel dieser Verbindungsklasse ist Dodecylbenzolsulfonat.

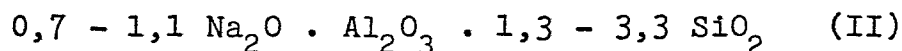
5 Als Komponente (B) kommen Natriumfettalkoholsulfate in Frage, die sich von gesättigten und/oder einfach ungesättigten primären Fettalkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs ableiten und vorzugsweise 12 bis 18
10 C-Atome aufweisen. Beispiele hierfür sind Cocos- bzw. Talgfettalkohole, Oleylalkohol sowie synthetische, durch Ethylenpolymerisation oder Oxosynthese erhältliche Alkohole, wobei letztere aus Gemischen von linearen und α -methylverzweigten Alkoholen bestehen. Besonders bevorzugt sind Cocosfettalkoholsulfate sowie ähnlich zusammengesetzte Gemische gesättigter C_{12} - C_{18} -Fettalkoholsulfate.
15

Die in den Mitteln enthaltenen Tenside können ausschließlich aus Alkylbenzolsulfonaten bestehen. Vorzugsweise wird jedoch ein Tensidgemisch verwendet, in dem die Menge der Fettalkoholsulfate (Komponente B) so bemessen wird,
20 daß der Gehalt der Mittel an dieser Komponente (B) bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 - 10 Gew.-% beträgt. In diesem Fall ist die Menge der Alkylbenzolsulfonate entsprechend zu erniedrigen, so daß der Gesamtanteil an Tensiden 50 Gew.-% nicht übersteigt und der Anteil an Alkylbenzolsulfonat, insbesondere 35 bis 45 Gew.-% beträgt.
25

Der Anteil des Natriumtripolyphosphats (Komponente C) beträgt, auf wasserfreies Salz bezogen, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-% und insbesondere 10 bis 17 Gew.-%. Das Tripolyphosphat liegt üblicherweise als Hexahydrat vor, wobei der darauf entfallende Wasseranteil der
30 Komponente (G) zugerechnet wird. Üblicherweise liegt das

5 Tripolyphosphat im Gemisch mit geringen Mengen seiner im wäßrigen Ansatz bzw. im Verlauf der Sprühtrocknung gebildeten Hydrolyseprodukte, d.h. Diphosphat und Orthophosphat vor, jedoch beträgt deren Anteil weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 % des zur Sprühtrocknung eingesetzten Tripolyphosphats.

10 Die Komponente (D) besteht aus zum Kationenaustausch befähigten, feinkristallinen Natriumaluminumsilikaten der vorstehend angegebenen Formel (I). Vorzugsweise werden Alumosilikate der Formel



15 eingesetzt. Das in den Alumosilikaten gebundene Wasser wird ebenfalls dem Wasseranteil der Komponente (G) zugerechnet. Die Alumosilikate weisen eine Teilchengröße von weniger als 25 Mikron auf, wobei wenigstens 80 Gew.-% der Teilchen eine Größe von weniger als 10 Mikron besitzen. Sie weisen ein Calciumbindevermögen von wenigstens 100 mg CaO/g AS, vorzugsweise von 120 - 200 mg CaO/g AS auf, wobei das Calciumbindevermögen wie folgt bestimmt wird:

20 1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg CaO/l = 30° dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Alumosilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 min lang bei einer Temperatur von 22 °C (\pm 2 °C) kräftig gerührt.

25 Nach Abfiltrieren des Alumosilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g AS nach der Formel: $(30 - x) \cdot 10$.

30 Der Anteil der Alumosilikate beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 18 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Besonders geeignete Alumosilikate sind synthetische, feinteilige Zeolithe vom NaA-Typ und NaX-Typ sowie deren Gemische.

Als Natriumsilikate (Komponente E) eignen sich Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5$ bis $1 : 3,6$, wobei auch Gemische unterschiedlich zusammengesetzter Silikate verwendet werden können. Vorzugsweise 5 beträgt das Verhältnis $1 : 2$ bis $1 : 3,5$. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 18 Gew.-% und insbesondere 12 bis 16 Gew.-%. Diese Angaben beziehen sich auf wasserfreies Silikat.

10

Als fakultativer Bestandteil (F) können die Mittel Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat in Mengen bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 % enthalten. Soweit die Komponente (F) aus Natriumsulfat besteht, be- 15 trägt dessen Anteil im allgemeinen 0,2 bis 5 Gew.-%. Während die Komponenten (C) bis (E) integrierende Bestandteile darstellen, denen sowohl für die Korneigenschaften als auch für die Reinigungswirkung eine wesentliche Bedeutung zukommt, handelt es sich bei der Komponente (F) 20 um Begleit- und Füllstoffe, die keine wesentliche Produktverbesserung bewirken.

Einen wesentlichen Bestandteil des Mittels stellt der Wassergehalt dar, der insgesamt 5 bis 12 Gew.-% beträgt. 25 Ein Teil des Wassers ist vergleichsweise fest gebunden, beispielsweise als Bestandteil des Natriumalumosilikats. Der bei einer Trockentemperatur von 140°C entfernbare Anteil des Wassers beträgt vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%. Dieser Anteil ist so bemessen, daß es einerseits bei der 30 Sprühtrocknung nicht zu oxydativen Veränderungen und Verbräunungen, insbesondere nicht zu Staubexplosionen kommt, andererseits aber die erwünschten Korneigenschaften, wie

...

hohe Festigkeit, gute Rieselfähigkeit und geringe Neigung zur Klumpenbildung auch unter ungünstigen Bedingungen sowie eine ausreichend hohe Lösungsgeschwindigkeit resultieren. Werden diese Grenzen deutlich unterschritten, so
5 nehmen die oxidativen Änderungen zu; werden sie wesentlich überschritten, verschlechtern sich die Korneigenschaften im Sinne einer verringerten Festigkeit und Rieselfähigkeit.

- 10 Weitere fakultative Bestandteile, die in geringer Menge, d.h. im Einzelfall bis zu etwa 2 Gew.-% anwesend sein können, sind organische Komplexbildner, wie Alkalimetallsalze der Aminoalkanpolyphosphonsäuren oder Hydroxyalkanphosphonsäuren, beispielsweise Aminotrimethylenphosphon-
15 säure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäuren der Aminopolycarbonsäuren, wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Polysäuren. Auch polymere Carbonsäuren, die ggf. Hydroxy-
20 Ether- und/oder Carbonylgruppen enthalten können, sind als Komplexbildner brauchbar. Weitere fakultative Bestandteile sind optische Aufheller und vergrauungsverhütende Bestandteile, zu denen insbesondere die Celluloseether, wie Carboxylmethyl- bzw. Methylcellulose zählen.
25 Die Summe aller organischen Bestandteile einschließlich der Bestandteile (A) und (B) muß so bemessen sein, daß ihr Anteil 50 Gew.-% nicht wesentlich überschreitet.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren
30 zur Herstellung der Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige 30 bis 45 Gew.-% Wasser enthaltende Auf-

...

schlammung der Komponenten (A) bis (F) in einer Sprühvorrichtung zerstäubt, wobei die im Gleich- oder Gegenstrom geführten Trocknungsgase eine Eintrittstemperatur von 150° bis 350 °C und eine Austrittstemperatur von 65° bis 5 95 °C aufweisen. Auch die fakultativen Bestandteile werden in die wäßrige Aufschlammung eingearbeitet und mitzerstäubt. Vorteilhaft geht man beim Ansetzen der wäßrigen Aufschlammung von einer stabilisierten Suspension des Natriumalumosilikats aus, wie sie beispielsweise nach den 10 Verfahren gemäß DE-OS 25 27 388, DE-OS 26 15 698 und DE-OS 27 04 310 erhältlich sind. Zwecks Herabsetzung des Wassergehaltes des wäßrigen Ansatzes im Interesse eines geringeren Energieverbrauchs können bei der Weiterverarbeitung zusätzlich trockene oder wasserärmere Alumosili- 15 kate zugesetzt werden. Derartige stabilisierte Alumosilikat-Suspensionen enthalten in der Regel geringe Mengen an Stabilisierungsmitteln, beispielsweise nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere, die auf diesem Wege dem Endprodukt einverleibt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an derartigen Suspensionsstabilisato- 20 ren liegt aber mit Rücksicht auf die geringen Einsatzmengen in den Suspensionen im allgemeinen erheblich unter 1 Gew.-% meist unter 0,5 Gew.-%.

25 Die übrigen Komponenten des Mittels lassen sich in der wäßrigen Aufschlammung problemlos verteilen, wobei sie ebenfalls als Trockensubstanz oder - wenn die Gesamtwasserbilanz dieses zuläßt - auch als wäßrige Paste eingesetzt werden können. Letzteres gilt vielfach für die Tenside, insbesondere für das Alkylbenzolsulfonat, das z.B. 30

...

als Natriumsalzlösung oder auch als freie Säure unter Zusatz der entsprechenden Menge an Natriumhydroxid dem wäßrigen Ansatz einverleibt werden kann.

- 5 Das Versprühen erfolgt in der Regel unter hohem Druck mittels Düsen. Als Trockengas dient in erster Linie Luft sowie Verbrennungsgase, die unmittelbar in den Turm eingeführt werden können. Das Trockengas kann im Gleich- oder Gegenstrom zum Sprühprodukt geführt werden; vorzugs-
- 10 weise bedient man sich des Gegenstromprinzips und führt das Trockengas tangential in den Trockenturm ein, so daß eine cyclonartige Strömung entsteht.

Das erhaltene Sprühprodukt weist eine mittlere Korngröße

15 von 0,4 bis 0,8 mm auf, wobei der Anteil der Partikel mit einer Korngröße von weniger als 0,1 mm weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% und einer Korngröße über 1,2 mm weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-% beträgt. Von diesem Kornspektrum

20 abweichende Anteile werden zweckmäßigerweise ausgesiebt und können in den wäßrigen Ansatz zurückgeführt werden. Das Schüttgewicht liegt im Bereich von 250 bis 450 g/l, vorzugsweise von 300 bis 400 g/l.

- 25 Die sprühgetrockneten Mittel weisen eine poröse Kornstruktur auf, die sich von üblichen sprühgetrockneten Voll- oder Feinwaschmitteln durch eine erhöhte Kornfestigkeit unterscheidet, ohne daß die Lösungseigenschaften dadurch beeinträchtigt werden. Trotz hoher Anteile an or-
- 30 ganischer Substanz kommt es bei der üblichen Verarbeitung nicht zu einer Bildung explosiver oder brennbarer Stäube. Sie sind gut schüttfähig und neigen nicht zur Klumpenbildung.

Die Mittel können ohne weitere Zusätze als Waschmittel verwendet werden. Es können aber auch nachträglich, d.h. zum fertigen Produkt, zusätzlich weitere übliche Waschmittelbestandteile, wie anionische und/oder nichtionische synthetische Tenside, Seife, Gerüstsalze, z.B. Phosphate, 5 Waschalkalien, z.B. Soda, sowie Bleichmittel, wie Perverbindung oder Aktivchlorträger in körniger oder pulvriger Form zugemischt oder auch in anderer Form unmittelbar vor bzw. während der Anwendung zugefügt werden.

...

Beispiel 1

Einer 50gewichtsprozentigen, mittels ethoxyliertem Talgalkohol (5 EO-Gruppen) stabilisierten Natriumalumosilikat-Suspension wurden die nachfolgend aufgeführten Bestandteile zugemischt, wobei das Dodecylbenzolsulfonat als 55%ige wäßrige Lösung eingesetzt wurde. Die 56,3 Gew.-% an Feststoffen enthaltende, wäßrige, auf 75 °C erwärmte Aufschlammung wurde unter einem Druck von 20 bar über Düsen in einem Trockenturm versprüht. Das im Gegenstrom geführte, aus Luft und Verbrennungsgasen bestehende Trocknungsgas wies eine Eingangstemperatur von 180 °C und eine Ausgangstemperatur von 87 °C auf. Das Sprühprodukt war wie folgt zusammensetzt (Gew.-%):

15	Natriumdodecylbenzolsulfonat	40,0 %
	Natriumcocosfettalkoholsulfat	6,0 %
	Talgalkohol + 5 EO	0,4 %
	Natriumtripolyphosphat ¹⁾	15,0 %
	Natriumalumosilikat ²⁾	12,0 %
20	Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,0$)	15,0 %
	Natriumsulfat	2,0 %
	Wasser (gesamt)	9,6 %
	Wasser, bei 140 °C flüchtig	6,1 %.

25 ¹⁾ Die Mengenangabe bezieht sich auf Eingabemenge; der Erhaltungsgrad des Tripolyphosphats betrug 85 %.

30 ²⁾ Das Natriumalumosilikat vom NaA-Typ wies eine Korngröße von 0,1 bis 6 Mikron und ein Ca-Bindevermögen von 170 mg CaO/g AS auf.

Die durch Siebanalyse bestimmte Korngrößenverteilung ergab folgende Werte (in Gew.-%):

...

	1,6 - 0,8 mm	9,0 %
	0,8 - 0,4 mm	37,7 %
	0,4 - 0,2 mm	37,3 %
	0,2 - 0,1 mm	13,3 %
5	0,1 - 0,05 mm	2,7 %
	unter 0,05 mm	-

Das Schüttgewicht betrug 320 g/l.

10 Die nach dem GEIGY-Staubtest durchgeführte Bestimmung ergab eine Bewertungszahl für die Brennbarkeit von BZ = 2 und eine Staubexplosionsfähigkeit (Zündung mit einer Glühwendel bei einer Konzentration von 30 bis 500 g/m) von St = 0, wobei folgende Bewertungszahlen zugrunde gelegt werden:

	BZ 1	kein Anbrennen
	BZ 2	kurzes Anbrennen, rasches Erlöschen
	BZ 3	örtliches Brennen oder Glimmen ohne Ausbreitung
20	BZ 4	Ausbreiten eines Glimmbrandes
	BZ 5	Ausbreiten eines offenen Brandes
	BZ 6	Verpuffungsartiges Abbrennen
	St 0	nicht staubexplosionsfähig
	St 1	schwach staubexplosionsfähig
25	St 3	stark staubexplosionsfähig

Das Schüttverhalten wurde mit dem sogenannten "Paket-Test" geprüft. Hierzu werden Pakete aus Karton bis zur Normfüllhöhe mit dem Produkt gleichmäßig gefüllt, mittels
30 eines aufsetzbaren Deckels verschlossen und in einer maschinell angetriebenen Rüttelmaschine unter definierten

...

Bedingungen durch gerichtete Stöße gestaucht, wodurch eine reproduzierbare Verdichtung des Inhalts bewirkt wird. Das Paket wird geöffnet und in einer Vorrichtung befestigt, die ein Ausschütten unter definierten Kippwinkeln gestattet. Zusätzlich können die Pakete mittels einer motorisch angetriebenen Schlagvorrichtung gerüttelt werden. Die ausfließende Pulvermenge wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Es werden folgende Bewertungen vergeben, wobei die angegebenen Winkelgrade die Stellung des Pakets angeben:

Note 1	120°		Paket leer
Note 2	120° - 140°		Paket leer
Note 3	140° - 220°		Paket leer
15 Note 4	220°	5 Schläge	Paket leer
Note 5	220°	10 Schläge	Paket leer
Note 6	220°	40 Schläge	Paket nicht leer.

Der Verbraucher registriert die Noten 1 bis 3 als sehr gut bis gut, die Note 4 als befriedigend und die Noten 5 und 6 als mangelhaft bzw. unbefriedigend. Die Bestimmung des Pulvers ergab unmittelbar nach der Sprühtrocknung die Note 4, nach 3tägiger Lagerung die Note 3.

Bei dem ebenfalls durchgeführten Klumptest werden 15 ml des Pulvers in einen Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 25 mm überführt und mittels eines Stempels, der zusätzlich mit 500 g belastet wird, während 30 Minuten gepreßt. Der unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen herausgestoßene zylindrische Preßling wird anschließend in senkrechter Stellung unter definierten Bedingungen bis zum Zerbrechen belastet. Die aufgebrachte Last (in Gramm) ist ein Maß für die Verklumpungstendenz.

...

Im vorliegenden Fall betrug der Testwert bei frisch gesprühtem Pulver 30 g und nach 3tägiger Lagerung 0 g. Bei handelsüblichen Waschmitteln beträgt der letzte Wert im allgemeinen 10 bis 60 g.

5

Die Bestimmung des Lösungsverhaltens wurde wie folgt durchgeführt.

In einem Becherglas (Volumen 500 cm³) werden 200 ml auf 10 30 °C temperiertes Leitungswasser (15 °dH) mit Hilfe eines motorisch angetriebenen Rührers, der mit 4 im Winkel von 30° nach unten gebogenen Rührflügeln ausgestattet ist, mit einer konstanten Tourenzahl von 700 U/min. umgerührt. Der Abstand der Rührflügel zum Boden des Gefäßes 15 beträgt 2,5 cm. 1 g der Probe wird vorsichtig und unter Vermeidung von Klumpenbildung in den gebildeten Rührkegel eingeschüttet. Nach 90 sec. wird die Lösung durch ein ta- 20 riertes Sieb mit einer Maschenweite von 0,1 mm und einem Durchmesser von 7 cm gegossen und mittels einer Saugflasche abgesaugt. Im Becherglas verbliebene Substanzreste werden mittels möglichst wenig eingespritzten Wassers auf das Sieb überführt. Das Sieb wird nach einer Trocknungszeit von 24 Stunden an der Luft zurückgewogen.

25 Im vorliegenden Fall betrug die Rückstandsbildung 1,6 %.

Die angegebenen Werte für das Schüttverhalten den Klumpentest und das Lösungsverhalten sind Mittelwerte aus 10 Parallelversuchen. Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel günstige Korneigenschaften besitzen. 30 Waschversuche bei 30 und 50 °C im Bottich an Baumwoll- und Synthetik-Geweben, die unter Verwendung von

...

- a) 5 g/l des Mittels
- b) 5 g/l des Mittels zuzüglich 1 g/l Natriumperborat
- c) 5 g/l zuzüglich 10 ml 10%ige Chlorbleichlauge

5 durchgeführt wurden, ergaben ein einwandfreies, mit konventionellen Hochleistungswaschmitteln vergleichbares Waschergebnis.

Beispiele 2 bis 5

10 Wie vorstehend beschrieben, wurden Mittel folgender Zusammensetzung hergestellt (in Form der Na-Salze):

Tabelle 1

15 Bestandteile in Gew.-%	Beispiel			
	2	3	4	5
Dodecylbenzolsulfonat	35,0	40,0	38,0	40,0
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	8,0	5,0	7,0	6,0
Talgalkohol + 5 EO	0,4	0,3	0,3	0,3
20 Tripolyphosphat	15,0	15,0	14,0	15,0
Alumosilikat	15,0	12,2	11,3	12,5
Na ₂ O : SiO ₂ = 1 : 2	-	-	16,0	-
Na ₂ O : SiO ₂ = 1 : 3,3	15,0	15,0	-	15,0
Na-Sulfat	1,2	2,0	2,6	1,2
25 Wasser	10,4	10,5	10,8	10,0
Wasser bei 140 °C flüchtig	6,4	6,1	5,9	6,1

Die Verfahrensparameter und Produkteigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

...

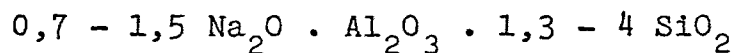
Tabelle 2

	2	3	4	5
Slurrykonzentration Gew.-%	58,5	60,5	62	64
5 Trockenluft °C				
Eingang	151	162	227	240
Ausgang	82	84	84	84
Korngröße %				
1,6 - 0,8 mm	9,0	8,5	7,0	16,5
10 0,8 - 0,4 mm	30,0	30,5	29,0	37,0
0,4 - 0,2 mm	40,7	40,0	42,0	32,5
0,2 - 0,1 mm	20,3	20,0	22,0	14,0
0,1 - 0,05 mm	-	1,0	-	-
Schüttgewicht g/l	368	348	340	310
15 Staubtest				
BZ	2	2	2	2
St	0	0	0	0
Paket-Test				
frisch	4	3	4	4
20 gelagert	3	2	3	3
Klumptest				
frisch	130	40	30	120
gelagert	30	10	0	20
Lösungsverhalten				
25 % Rückstand	2,0	1,7	1,5	2,0

...

Patentansprüche

1. Starkschäumendes, körniges, sprühgetrocknetes Waschmittel mit erhöhter Kornstabilität, enthaltend Anion-
- 5 tenside, Natriumtripolyphosphat, Natriumalumosilikat und Natriumsilikat, gekennzeichnet durch ein Schüttgewicht von nicht mehr als 450 g/l sowie einen Gehalt an
- A) 35 bis 50 Gew.-% linearem Natriumalkylbenzolsulfonat mit 10 - 14 C-Atomen in der Alkylkette,
- 10 B) 0 bis 15 Gew.-% Natriumfettalkoholsulfat mit 10 - 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkenylrest, wobei die Summe der Komponenten (A) und (B) 35 bis 50 Gew.-% beträgt,
- C) 5 bis 25 Gew.-% Natriumtripolyphosphat,
- 15 D) 5 bis 25 Gew.-% feinkristallinem Natriumaluminiumsilikat der Formel



- 20 das gebundenes Wasser enthält, ein Calciumbindevermögen von wenigstens 100 mg CaO/g Aktivsubstanz (AS) und eine Teilchengröße von weniger als 25 Mikron aufweist, wobei wenigstens 80 Gew.-% der Teilchen eine Größe von weniger als 10 Mikron besitzen,
- 25
- E) 5 bis 20 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,5 - 1 : 3,6$,
- F) 0 bis 10 Gew.-% Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat und
- 30 G) 8 bis 15 Gew.-% Wasser einschließlich des in den Komponenten (C) bis (F) gebundenen Kristallwassers, wobei die Summe der Bestandteile (C) bis (G) 50 bis 65 Gew.-% beträgt.

...

2. Mittel nach Anspruch 1, worin die Summe der Komponenten (A) und (B) 40 bis 48 Gew.-% und die Summe der Komponenten (C) bis (G) 52 bis 60 Gew.-% beträgt.
- 5 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, worin der Anteil der Komponente (A) 35 bis 45 Gew.-% und der Anteil der Komponente (B) 3 bis 10 Gew.-% beträgt.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, worin der Anteil der Komponente (C) 8 bis 20 Gew.-% beträgt.
- 10 5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, worin der Anteil der Komponente (D) 8 bis 18 Gew.-% beträgt.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, worin der Anteil der Komponente (E) 8 bis 18 Gew.-% beträgt.
- 15 7. Mittel nach Anspruch 6, worin die Komponente (E) die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 3,5$ aufweist.
8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, worin die Komponente (F) aus Natriumsulfat besteht, dessen Anteil 0,2 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 20 9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, worin der bei einer Trocknungstemperatur von 140°C entfernbare Anteil des Wassers 4 bis 8 Gew.-% beträgt.
10. Mittel nach Anspruch 1 - 9, gekennzeichnet durch ein Schüttgewicht von 300 bis 400 g/l.

...

- 5
11. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 30 bis 45 Gew.-% Wasser enthaltendes Gemisch der Komponenten (A) bis (F) in einer Sprühvorrichtung zerstäubt, wobei die im Gleich- oder Gegenstrom geführten Trocknungsgase eine Eintrittstemperatur von 150° bis 350 °C und eine Austrittstemperatur von 65° bis 95 °C aufweisen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D,A	DE-A-2 742 683 (COLGATE PALMOLIVE CO.)		C 11 D 3/08
A	DE-A-1 792 431 (UNILEVER N.V.) * Seite 10, Beispiele 1-4 ; Ansprüche 1-3, 5 *		
A	DE-A-2 844 455 (HENKEL KGaA) * Ansprüche 1, 2 *		
A	GB-A-2 013 707 (UNILEVER LTD.) * Seiten 3, 4 ; Beispiel 4 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 3/00 C 11 D 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10-03-1983	Prüfer SCHULTZE D
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			