



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 19 596 T2** 2007.04.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 118 655 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 19 596.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 300 042.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.01.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 3/20** (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/16 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0001021 14.01.2000 GB

(73) Patentinhaber:

Dow Corning S.A., Seneffe, BE; Dow Corning Corp., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

Sawicki, George, Penarth, Vale of Glamorgan, CF64 2WE, GB; Hoogland, Jan, Brussels, BE

(54) Bezeichnung: **Schaumregulierungsmittel**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Schaumregulierungsmittel für Reinigungsmittelzusammensetzungen, insbesondere ein Schaumregulierungsmittel, das ein Silicon-Antischaummittel enthält.

[0002] Reinigungsmittelzusammensetzungen, die z.B. für Waschanwendungen verwendet werden, enthalten oberflächenaktive Mittel, die die Entwicklung von Schaum während eines Waschverfahrens unterstützen. Die Menge an Schaum, der hergestellt wird, wenn die Reinigungsmittelzusammensetzungen bewegt werden, wie es während Waschverfahren der Fall ist, kann übermäßig sein, was einen nachteiligen Effekt auf die Reinigungswirkung der Reinigungsmittelzusammensetzung haben kann. Es ist daher wünschenswert, die Menge an Schaum, die gebildet wird, zu kontrollieren und im Allgemeinen werden zu diesem Zweck Schaumregulierungsmittel zu der Reinigungsmittelzusammensetzung zugegeben.

[0003] Silicon-Antischaummittel sind in der Fachwelt bekannt, z.B. aus CA 2144781, EP 709 451 und EP 798 370. Die EP 593 841 beschreibt ein Seifenschaum unterdrückendes System für Reinigungsmittelzusammensetzungen, die eine Mischung eines Siliconöls mit einem 2-Alkylalcanol enthalten. Die EP 210 721 beschreibt ein teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel in feinverteilter Form zum Einarbeiten in eine Reinigungsmittelzusammensetzung in Pulverform, wobei das Mittel 1 Gew.-% eines Silicon-Antischaummittels und nicht weniger als 1 Gew.-% eines organischen Materials enthält, das eine Fettsäure oder einen Fettalkohol mit einer Kohlenstoffkette, die von 12 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45°C bis 80°C ist, das in Wasser unlöslich ist. Die EP 496 510 beschreibt teilchenförmige Schaumregulierungsmittel für pulverförmige Reinigungsmittel, die ein Silicon-Antischaummittel mit wenigstens 30 Gew.-% wasserunlöslicher 12- bis 20C-Fettsäure oder Fettalkohol mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45°C bis 80°C oder einen Monoester des Glycerols und einer Fettsäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 50°C bis 85°C, und ein natives Stärke-Trägermaterial enthalten.

[0004] Die EP 256 833 beschreibt ein Antischaummittel in Form eines Polysiloxans in einer Fettsäurematrix.

[0005] Die US 3,329,625 beschreibt eine entschäumende Reinigungstablette für die Verwendung in einer Bodenreinigungsvorrichtung, enthaltend ein wachsähnliches Material mit einem Schmelzpunkt von 40°C bis 100°C, einen Polyalkylenoxidemulgator und suspendierte Teilchen von Polydimethylsiloxan.

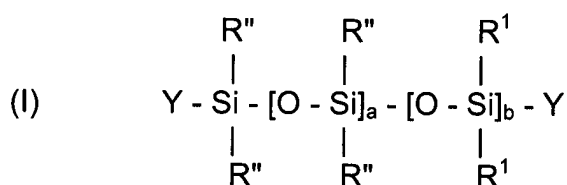
[0006] Es gibt eine Tendenz in der Reinigungsmittelindustrie in Richtung von Zusammensetzungen, die stärker schäumende oberflächenaktive Mittel enthalten. Es besteht daher eine Notwendigkeit, ein verbessertes schaumregulierendes Mittel bereitzustellen, das für die Verwendung in Reinigungsmittelzusammensetzungen geeignet ist, die die Notwendigkeit für höhere Konzentrationen von Silicon-Antischaummitteln mit den stark schäumenden oberflächenaktiven Mitteln vermeiden.

[0007] Wir haben gemäß der Erfindung herausgefunden, dass die Verwendung von ungesättigten Alkoholen in Kombination mit Silicon-Antischaummitteln die Fähigkeit der Silicon-Antischaummittel unterstützt.

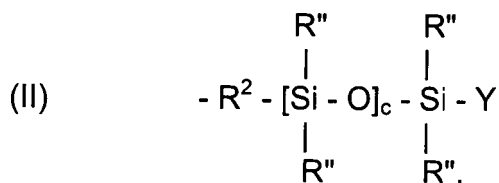
[0008] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung eines Additivs, um die Schaumregulierungseffizienz eines Silicon-Antischaummittels zu verbessern, in Form einer Emulsion oder in einer teilchenförmigen Form, wenn es in flüssigen oder pulverförmigen Reinigungsmittelformulierungen verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ein olefinisch ungesättigter Alkohol ist.

[0009] Gemäß der Erfindung wird ein Silicon-Schaumregulierungsmittel für Reinigungsmittelzusammensetzungen bereitgestellt, dadurch charakterisiert, dass es in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, in der die Ölphase ein Silicon-Antischaummittel und einen olefinisch ungesättigten Alkohol enthält, oder, dass es in Form von Teilchen vorliegt, die ein Silicon-Antischaummittel und einen ungesättigten Alkohol auf einem teilchenförmigen Träger enthalten. Gemäß der Erfindung wird auch eine pulverförmige Reinigungsmittelzusammensetzung bereitgestellt, die ein Silicon-Schaumregulierungsmittel enthält, dadurch charakterisiert, dass das Schaumregulierungsmittel in Form der Teilchen vorliegt, die zuvor erwähnt sind.

[0010] Das Silicon, das in dem Schaumregulierungsmittel der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist im Allgemeinen ein flüssiges Organopolysiloxanpolymer und kann irgendeines derer sein, die für die Verwendung in Silicon-Antischaummitteln empfohlen werden, z.B. wie es in EP 578 424 beschrieben ist. Die Polymere können linear oder verzweigt sein mit einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel (I).



[0011] In der Formel (I) bezeichnet R'' eine einbindige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 35 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Gruppen R'' können dieselben oder unterschiedliche sein. R' bezeichnet eine Gruppe R'', eine Hydroxylgruppe oder eine Gruppe gemäß der allgemeinen Formel (II)



worin R² eine zweibindige Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffoxy-, Siloxangruppe oder Sauerstoff bezeichnet und Y eine R''- oder eine Hydroxylgruppe bezeichnet, a, b und c einen Wert von 0 oder einer ganzen Zahl haben, unter der Voraussetzung, dass wenigstens eines von a und b eine ganze Zahl ist und die Summe von a + b + c einen Wert hat, der so ist, dass die Viskosität des Organopolysiloxanpolymers bei 25°C wenigstens 50 mm²/s ist, bevorzugt wenigstens 500 mm²/s. Im Falle, dass die Organopolysiloxanpolymere linear sind, bezeichnet R' gleich R'' oder eine Hydroxylgruppe. Es ist bevorzugt für die linearen Organopolysiloxane, dass Y eine Gruppe R'' bezeichnet und dass b = 0 ist.

[0012] Bevorzugte Polymere schließen solche ein, worin wenigstens 60 oder sogar 80 aller R''-Gruppen eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bezeichnen, am meisten bevorzugt Methyl. Das Organopolysiloxan kann ein trimethylsiloxyendblockiertes Polydimethylsiloxan, ein Polydiethylsiloxan oder ein Methylphenylpolysiloxan sein, oder es kann Alkylgruppen mit 9 bis 35 Kohlenstoffatomen enthalten, wie es in EP 578 424 beschrieben ist. Das Organopolysiloxan kann alternativ ein Organopolysiloxanmaterial mit wenigstens einem siliciumgebundenen Substituenten der Formel X-Ph enthalten, wobei X eine zweibindige aliphatische organische Gruppe bezeichnet, die über ein Kohlenstoffatom an ein Silicium gebunden ist, und Ph bezeichnet eine aromatische Gruppe, wie es in der EP 1 075 864 (Anmeldung Nr. 00 306 547.1) beschrieben ist, z.B. 2-Phenylethyl- oder 2-Phenylpropylgruppen, gebildet durch die Reaktion von Styrol oder α-Methylstyrol mit einer Si-H-Gruppe. Die bevorzugte Viskosität der Organopolysiloxane ist von 500 bis 100.000 mm²/s und ist weiter bevorzugt 1.000 bis 60.000 mm²/s bei 25°C.

[0013] Bevorzugt sind die flüssigen Organopolysiloxane verzweigte oder höher viskose Siloxane (d.h. oberhalb von 12.500 mm²/s bei 25°C). Im Falle, dass die Organopolysiloxane Verzweigungen in der Siloxankette haben, haben die Polymere bevorzugt eine Struktur gemäß der Formel (I), worin b einen Wert von wenigstens 1 hat und R² bevorzugt eine zweibindige Siloxangruppe oder ein Sauerstoffatom ist. Bevorzugte Siloxangruppen R² können durch die Reaktion eines Siloxanharzes mit einem Polydiorganosiloxanpolymer gebildet werden, wie es in EP 31532 beschrieben ist. Verzweigte Siloxane und Verfahren zu deren Herstellung sind in einer Vielzahl von Patentspezifikationen beschrieben, z.B. EP 217 501, EP 273 448 und GB 2257709.

[0014] Das Silicon-Antischaummittel kann zusätzlich einen Füllstoff enthalten. Geeignete Füllstoffe sind in vielen Publikationen beschrieben, wie z.B. in US 4,072,621. Die Füllstoffe sind im Allgemeinen feinverteilte teilchenförmige Materialien und schließen Siliciumdioxid, gebranntes TiO₂, Al₂O₃, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Siliconharze, z.B. alkylierte Siliconharze, Salze von aliphatischen Carbonsäuren, Reaktionsprodukte von Isocyanaten mit bestimmten Materialien, z.B. Cyclohexylamin, Alkylamide, z.B. Ethylen- oder Methylenbisstearamid, ein.

[0015] Die am meisten bevorzugten Füllstoffe sind Siliciumdioxidteilchen mit einem Oberflächenbereich von wenigstens 50 mm²/g, wie es durch BET gemessen wird. Geeignete Siliciumdioxidteilchen können gemäß irgendeiner der Standardherstellungstechniken hergestellt werden, z.B. durch thermische Zersetzung eines Siliciumhalids, durch Zersetzen und Ausfällen eines Metallsalzes der Kieselsäure, z.B. Natriumsilicat, und einem Gelbildungsverfahren. Geeignete Siliciumdioxidtypen zur Verwendung in den Silicon-Antischaummitteln schließen gebrannte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und Gelbildungskieselsäure ein. Die mittlere Teilchengröße der Füllstoffe reicht bevorzugt von 0,1 bis 20 µm, weiter bevorzugt 0,25 bis 10 µm und am meisten bevorzugt 0,5 bis 5 µm.

[0016] Bevorzugt ist die Oberfläche des Füllstoffs hydrophob gemacht, und dies kann durch die Behandlung der Füllstoffteilchen mit Behandlungsmitteln, z.B. reaktiven Silanen oder Siloxanen, z.B. Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisilazan, hydroxylenblockierte und methylenblockierte Polydimethylsiloxane, Siloxanharze, Fettsäuren oder eine Mischung von einem oder mehreren dieser bewirkt werden. Füllstoffe, die bereits mit solchen Verbindungen behandelt sind, sind kommerziell von vielen Lieferanten erhältlich, z.B. von Degussa. Die Oberfläche des Füllstoffs kann vor der Zugabe des Füllstoffs zu dem Organopolysiloxan hydrophob gemacht werden. Alternativ kann die Füllstoffoberfläche in situ hydrophob gemacht werden, d.h. nachdem der Füllstoff in der flüssigen Organopolysiloxan-Komponente dispergiert worden ist. Dies kann durch Zugabe der geeigneten Menge an Behandlungsmittel der Art, die oben beschrieben ist, zu dem flüssigen Organopolysiloxan vor, während oder nach der Dispergierung des Füllstoffs darin entweder in Gegenwart eines Katalysators und/oder durch Erwärmen der Mischung auf eine Temperatur oberhalb von 40°C bewirkt werden. Der Füllstoff liegt bevorzugt mit 1 bis 20 oder 25 Gew.-% des Antischaummittels vor, am meisten bevorzugt von 2 bis 8%.

[0017] Das Silicon-Antischaummittel kann zusätzlich ein Siloxanharz enthalten, z.B. ein Harz, das aus einbindigen Trikohlenwasserstoffsiloxy(M)-Gruppen der Formel $R_3SiO_{1/2}$ und tetrafunktionellen (Q) Gruppen $SiO_{4/2}$ besteht, wobei R eine einbindige Kohlenwasserstoffgruppe bezeichnet, wie sie in EP 687 724 und 687 725 beschrieben ist. Das Siloxanharz ist bevorzugt ein festes Harz und kann als ein unlöslicher Füllstoff vorliegen, oder kann in dem flüssigen Organopolysiloxan vollständig oder teilweise löslich sein.

[0018] Der olefinisch ungesättigte Alkohol, der in dem Schaumregulierungsmittel der Erfindung verwendet wird, kann im Allgemeinen irgendein ungesättigter Alkohol sein, der einen Siedepunkt oberhalb von 100°C hat, und ist bevorzugt ein primärer Alkohol der allgemeinen Formel R-OH, worin R eine Alkenylgruppe mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt. Der olefinisch ungesättigte Alkohol ist am meisten bevorzugt Oleylalkohol (9-Octadecen-1-ol), der leicht erhältlich und günstig ist. Palmitoleylalkohol (9-Hexadecen-1-ol), Eicosen-1-ol und Dodecenyalkohol (eine Mischung aus ungesättigten C_{12} - C_{14} -Alkoholen) sind auch kommerziell erhältlich und sind für die Verwendung in dem Schaumregulierungsmittel der Erfindung geeignet.

[0019] Das Verhältnis von ungesättigtem Alkohol zu Silicon-Antischaummittel, das in dem Schaumregulierungsmittel der Erfindung angewendet wird, wird von einer Anzahl von Faktoren abhängen, z.B. von der Natur des Silicon-Antischaummittels und vom Umfang der erforderlichen Schaumregulierung. Das Gewichtsverhältnis von ungesättigtem Alkohol zu Silicon-Antischaummittel liegt im Allgemeinen im Bereich von 2.500:1 bis 0,05:1, bevorzugt von 500:1 bis 0,5:1 und am meisten bevorzugt von 100:1 bis 5:1.

[0020] Ein Schaumregulierungsmittel gemäß der Erfindung, das eine Kombination von Silicon-Antischaummittel und olefinisch ungesättigtem Alkohol verwendet, gibt eine verbesserte Schaumregulierungsleistung, verglichen mit der Schaumregulierungsleistung der individuellen Komponenten des Mittels. Die Verwendung eines Schaumregulierungsmittels gemäß der Erfindung kann daher die Reduzierung der Menge an Silicon-Antischaummittel ermöglichen, die erforderlich ist, um ein gewünschtes Maß an Schaumreduzierung zu erreichen. Zum Beispiel kann das Einarbeiten von Oleylalkohol mit 1,0 Gew.-% einer Reinigungsmittelzusammensetzung eine fünffache Reduzierung bei der Menge des teureren Silicon-Antischaummaterials, das erforderlich ist, um die Schaumregulierung zu erreichen, ermöglichen.

[0021] Das Schaumregulierungsmittel der Erfindung kann in verschiedenen Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet werden, wie z.B. in pulverförmigen Reinigungsformulierungen, die für das Maschinenwaschen verwendet werden, und in flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzungen, z.B. in konzentrierten flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzungen und wässrigen oder nicht wässrigen flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzungen.

[0022] Das Schaumregulierungsmittel der Erfindung kann eine einfache Mischung der oben genannten Bestandteile sein, oder diese können auf alternativen Wegen eingearbeitet sein. Sie können z.B. in Form einer Emulsion, bevorzugt einer Öl-in-Wasser-Emulsion, oder in teilchenförmiger Form, z.B. Teilchen, die das Silicon und den ungesättigten Alkohol auf einem teilchenförmigen Trägerstoff enthalten, vorliegen.

[0023] Emulsionen können gemäß irgendeiner der bekannten Verfahren hergestellt werden, und sie können Makroemulsionen oder Mikroemulsionen sein. Im Allgemeinen enthalten diese die Schaumregulierungsmittel als Ölphase, ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel, Viskositätsmodifikatoren, Schutzkolloide und/oder Verdickungsmittel. Die oberflächenaktiven Mittel können ausgewählt sein aus anionischen, kationischen, nichtionischen und amphoteren Materialien. Mischungen aus einem oder mehreren dieser können auch verwendet werden. Geeignete anionische organische oberflächenaktive Mittel schließen Alkalimetallseifen oder höhere

Fettsäuren, Alkylarylsulfonate, z.B. Natriumdodecylbenzolsulfonat, langkettige (fette) Alkoholsulfate, Olefinsulfate und -sulfonate, sulfatierte Monoglyceride, sulfatierte Ester, sulfonierte ethoxylierte Alkohole, Sulfosuccinate, Alkansulfonate, Phosphatester, Alkylisothionate, Alkyltaurate und/oder Alkylsarcosinate ein. Geeignete kationische organische oberflächenaktive Mittel schließen Alkylaminsalze, quartäre Ammoniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze ein. Geeignete nichtionische oberflächenaktive Mittel schließen Silicone, wie z.B. die, die als oberflächenaktive Mittel 1 bis 6 in der EP 638 346 beschrieben sind, ein, insbesondere Siloxan/Polyoxyalkylen-Copolymere, Kondensate aus Ethylenoxid mit einem langkettigen (Fett) Alkohol oder einer (Fett)-Säure, z.B. C₁₄-C₁₅-Alkohol, kondensiert mit 7 mol Ethylenoxid (Dobanol® 45-7), Kondensate von Ethylenoxid mit einem Amin oder einem Amid, Kondensationsprodukte von Ethylen- und Propylenoxiden, Ester von Glycerin, Sucrose oder Sorbitol, Fettsäurealkylolamide, Sucroseester, Fluor-oberflächenaktive Mittel und Fettaminoxide. Geeignete amphotere organische Reinigungsmitteltenside schließen Imidazolinverbindungen, Alkylaminosäuresalze und Betaine ein. Es ist weiter bevorzugt, dass die organischen oberflächenaktiven Mittel nichtionische oder anionische Materialien sind. Von besonderem Interesse sind oberflächenaktive Mittel, die für die Umwelt unbedenklich sind. Die Konzentration an Schaumregulierungsmittel in einer Emulsion kann gemäß den Anwendungen, der erforderlichen Viskosität, der Wirksamkeit des Schaumregulierungsmittel und dem Zugabesystem variieren und reicht im Mittel von 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40%. Eine Schaumregulierungsemulsion kann auch ein stabilisierendes Mittel enthalten, wie z.B. ein Silicon/Glycol-Copolymer oder ein vernetztes Organopolysiloxanpolymer mit wenigstens einer Polyoxyalkylengruppe, wie es in der EP 663 225 beschrieben ist.

[0024] Alternativ kann das Schaumregulierungsmittel als eine wasserdispergierbare Zusammensetzung bereitgestellt werden, in der das Silicon-Antischaummittel in einem wasserdispergierbaren Trägerstoff dispergiert ist, wie z.B. einem Siliconglykol oder in einer anderen wassermischbaren Flüssigkeit, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Polyethylenglykol, einem Copolymer von Ethylen- und Propylenglykolen, einem Kondensat von einem Polyalkylenglykol mit einem Glykol, einem Alkylpolyglycosid, einem Alkoholalkoxylat oder einem Alkylphenylalkoxylat oder in einem Mineralöl, wie es in der US 5,908,891 beschrieben ist.

[0025] Ein teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel kann ein frei fließendes Pulver sein, das besonders geeignet ist für das Einarbeiten in eine pulverförmige Reinigungsmittelformulierung. Ein geeigneter teilchenförmiger Träger kann irgendein geeignetes festes Material umfassen, ist jedoch bequemerweise ein Bestandteil oder ein Komponententeil einer Reinigungsmittelzusammensetzung. Ebenso wie das Bereitstellen des Schaumregulierungsmittels in einer physikalisch geeigneten Form verdickt der Träger das auf dem Träger befindliche Schaumregulierungsmittel, um die Dispersibilität des auf einem Träger befindlichen Schaumregulierungsmittels in pulverförmigen Reinigungsmitteln zu erleichtern. Eine gleichmäßige Verteilung des auf einem Träger befindlichen Schaumregulierungsmittels in der Reinigungsmittelzusammensetzung ist wichtig, da es wünschenswert ist, dass jedes Einheitsmaß der Reinigungsmittelzusammensetzung, die verwendet wird, ausreichend Schaumregulierungsmittel enthält, um eine übermäßige Schaumbildung zu stoppen, auch wenn das Schaumregulierungsmittel mit Mengen unterhalb von 1 Gew.-% der gesamten Reinigungsmittelzusammensetzung angewendet werden kann. Bevorzugt ist der Träger ein wasserlösliches Pulver, was das Dispergieren des Schaumregulierungsmittels in der wässrigen Flüssigkeit während des Waschzyklus erleichtert. Es ist am meisten geeignet, Trägerteilchen oder Granulate auszuwählen, die selbst eine aktive Rolle bei dem Waschen oder dem Waschverfahren spielen. Beispiele solcher Materialien sind Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumcitrat, Natriumtripolyphosphat und Tonminerale. Solche Materialien sind z.B. als Builder, Schmutzlöser, Verdünner und/oder Weichmacher in der Reinigungsmittelzusammensetzung verwendbar.

[0026] Der Träger kann ein Feststoff sein, auf dem das Schaumregulierungsmittel während der Herstellung abgelagert wird. Alternativ können die Trägerteilchen mit vorgemischtem Schaumregulierungsmittel kombiniert werden. Teilchenförmige Schaumregulierungsmittel können alternativ durch Granulierung, Sprühtrocknung, Emulgierung, gefolgt von Trocknen oder Extrusion, und Zerkleinerung gebildet werden.

[0027] Die Komponenten des Schaumregulierungsmittels werden bevorzugt vor der Zugabe zu der Reinigungsmittelzusammensetzung kombiniert, wie es oben beschrieben ist, jedoch können die einzelnen Komponenten des Mittels alternativ direkt zu der Reinigungsmittelzusammensetzung zugegeben werden. Die Komponenten von sowohl dem Reinigungsmittel als auch dem Schaumregulierungsmittel können zusammen während des Herstellungsverfahrens der Reinigungsmittelzusammensetzung gemischt werden, ohne dass die Notwendigkeit eines Vormischens von entweder dem Reinigungsmittel oder dem Schaumregulierungsmittel besteht.

[0028] Die Reinigungsmittelzusammensetzung enthält im Allgemeinen wenigstens ein oberflächenaktives Mittel vom anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Typ, oder Mischungen daraus, wenig-

tens ein organisches und/oder anorganisches Builder-Salz und optional andere Additive und Lösungsmittel.

[0029] Geeignete anionische organische Reinigungsmitteltenside schließen Alkalimetallseifen und höhere Fettsäuren, Alkylarylsulfonate, z.B. Natriumdodecylbenzolsulfonat, langkettige (Fett-)Alkoholsulfate, Olefinsulfate und -sulfonate, sulfatierte Monoglyceride, sulfatierte Ester, Sulfosuccinate, Alkansulfonate, Phosphatester, Alkylisothionate, Sucroseester und Fluortenside ein.

[0030] Geeignete kationische organische Reinigungsmitteltenside schließen Alkylaminsalze, quartäre Ammoniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze ein.

[0031] Geeignete nichtionische organische Reinigungsmitteltenside schließen Kondensate von Ethylenoxid mit einem langkettigen (Fett-)Alkohol oder einer (Fett-)Säure, z.B. C₁₄-C₁₅-Alkohol, kondensiert mit 7 mol Ethylenoxid (Dobanol® 45-7), Kondensate von Ethylenoxid mit einem Amin oder einem Amid, Kondensationsprodukte von Ethylen- und Propylenoxiden, Fettsäurealkylolamid und Fettaminoxiden ein. Geeignete amphotere organische Reinigungsmitteltenside schließen Imidazolinverbindungen, Alkylaminosäuresalze und Betaine ein.

[0032] Es ist weiter bevorzugt, dass die organischen oberflächenaktiven Mittel nichtionische oder anionische Materialien sind, z.B. Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, primäre Alkylethoxylate und Alkylpolyglucoside oder Derivate davon.

[0033] Beispiele für geeignete Builder-Stoffe für die Verwendung in den Reinigungsmittelzusammensetzungen sind Phosphate, Polyphosphate, Pyrophosphate, Orthophosphate, Phosphonate, Carboxylate, Polycarboxylate, Succinate, Silicate, Carbonate und Sulfate. Andere Komponenten, die in einer Reinigungsmittelzusammensetzung der Erfindung eingearbeitet sein können, schließen Sauerstoff freisetzende Verbindungen, wie z.B. Perborate, Persulfate, Persilicate, Perphosphate, Percarbonate und andere Bleichmittel und Alumino-silicate, z.B. Zeolithe, ein.

[0034] Beispiele für organische Komponenten sind Mittel gegen das Wiederablageren, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Aufheller, Chelatierungsmittel, wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, Enzyme und Bakteriostatika. Andere optionale Komponenten schließen Materialien ein, die üblicherweise in Zusammensetzungen für das Wäschewaschen und das Reinigen gefunden werden, wie z.B. Färbemittel, Farbstoffe, Parfüme, Korrosionsinhibitoren, Schmutzsuspendierungsmittel, Mittel gegen das Zusammenbacken, Weichmacher, Tontypen, von denen einige verkapselt sein können.

[0035] Die Menge an Schaumregulierungsmittel, das in einer Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet wird, wird von solchen Faktoren abhängen, wie dem erforderlichen Umfang der Schaumregulierung, dem Typ des Reinigungsmittels und der Endnutzungsanwendung der Reinigungsmittelzusammensetzung. Bevorzugt enthält eine Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß der Erfindung von 0,005 bis 2 Gew.-% des Silicon-Antischaummaterials, weiter bevorzugt von 0,01 bis 0,5% und am meisten bevorzugt von 0,02 bis 0,2% des Silicon-Antischaummaterials, wobei das Verhältnis von ungesättigtem Alkohol zu Silicon-Antischaummittel so ist, wie es zuvor beschrieben ist.

[0036] Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um die Erfindung zu erläutern. Alle Teile und Prozentangaben sind Gewichtsangaben, wenn es nicht anders aufgezeigt ist.

Beispiel 1

[0037] Ein verkapseltes Schaumregulierungsmittel wurde hergestellt, das 11,5% eines verzweigten flüssigen Siloxan-Antischaummittels, wie es in EP 217 501 beschrieben ist und "TS720" hydrophobe Kieselsäure (5%, bezogen auf flüssiges Siloxan), gemischt mit 17% eines auf ethoxylierten Fettalkohol basierenden Bindemittels und auf 71,5% Stärke aufgesprüht, enthielt.

[0038] 0,35 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels und 1,00 g Oleylalkohol wurden zu 78,5 g Reinigungsmittelpulver zugegeben, das verwendet wurde, um 16 Handtücher (3,2 kg Beladung) in 14 Litern Wasser in einer "Miele W934" (Handelsmarke) Frontladewaschmaschine zu waschen. Die Waschttests wurden bei 40°C und 95°C durchgeführt. Die Höhe des Schaums wurde alle 5 min während jedes Waschttests und während jedem von drei Spülzyklen beobachtet; 0 = kein Schaum, 50 = ein halbes Fenster Schaum, 100 = ein volles Fenster Schaum, 120 = Überlaufen aus der Waschmaschine.

[0039] In einem Vergleichsbeispiel C1 wurden 1,75 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels zu dem Reinigungsmittel ohne einen Oleylalkohol zugegeben und es wurde auf gleiche Weise getestet. An einem anderen Datum wurden weitere Vergleichstests durchgeführt, unter Verwendung der Schaumregulierungsmittel aus Beispiel 1 (0,35 g verkapseltes Antischaummittel plus 1,0 g Oleylalkohol, gezeigt in Tabelle 1 als 1A) und des Vergleichsbeispiels C1 (1,75 g verkapseltes Antischaummittel, gezeigt als C1A) und weitere Vergleichsbeispiele, in denen der Oleylalkohol aus Beispiel 1 durch 1-Hexadecanol (C2) oder Octadecanol (C3) ersetzt wurde. Diese Tests verwendeten einen kürzeren Waschzyklus bei 40°C, dann bei 95°C. Die Ergebnisse der oben genannten Tests sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiel	C1 (Vergleich)		1		C1A (Vergleich)		1A		C2 (Vergleich)		C3 (Vergleich)	
	40	95	40	95	40	95	40	95	40	95	40	95
Temp. °C												
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	60	50	50	40
10	0	0	0	10	0	0	0	0	80	80	80	80
15	20	20	60	50	50	60	10	10	100	100	100	100
20	60	50	100	100	70	100	10	50	100	100	100	100
25	70	80	100	100	90	100	40	60	100	100	100	100
30	90	100	100	100	100	100	60	100	100	100	100	100
35	100	100	100	100	100	100	70	100	100	120	100	100
40	100	100	100	100	100	100	80	100	100	120	100	100
45	100	100	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100
50	100	100	100	100		100		100		100		100
55	100	100	100	100		100		100		100		100
Summe	740	750	860	860	610	860	300	720	840	1.070	830	1.020
R1 (1h09)	50	40	60	40	60	90	25	30	80	60	100	80
R2 (1h20)	30	30	40	20	25	40	15	15	50	15	80	40
R3 (1h30)	10	0	10	0	20	15	10	0	35	15	60	20

[0040] Aus Tabelle 1 kann gesehen werden, dass die Verwendung von Oleylalkohol in einer Menge von 1 oder 2%, bezogen auf das Reinigungsmittelpulver, es erlaubt, die Menge des Siloxan-Schaumregulierungsmittels um 80% zu reduzieren, während ein gleicher oder verbesserter Umfang der Schaumregulierung aufrecht erhalten wird. Eine Verbesserung der Schaumregulierung wird insbesondere in den Spülzyklen gezeigt. Gesättigte Alkohole, wie z.B. Hexadecanol oder Octadecanol, zeigen diesen Effekt nicht.

Beispiele 2 bis 4

[0041] Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei die Verhältnisse von hydrophobierter Kieselsäure in dem Siloxan-Antischaummittel und die Menge des zugegebenen Oleylalkohols variiert wurde, wie es unten gezeigt ist.

	Hydrophobierte Kieselsäure in %, bezogen auf Siloxan	Gewicht an Oleylalkohol
Beispiel 2	2,5 % "TS530"	1,17 g
Beispiel 3	2,5 % "TS530"	2,00 g
Beispiel 4	2,5 % "TS530" und 2,5 % "Sipernat D10"	1,00 g

[0042] Die Antischaummittel der Beispiele 2 bis 4 wurden in Waschttests, wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind, getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2

Beispiel	2		3		4	
Temp. °C	40	95	40	95	40	95
0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
15	0	50	0	0	50	0
20	0	80	0	0	100	40
25	60	100	0	0	100	60
30	80	100	0	10	100	80
35	100	100	40	30	100	100
40	100	100	60	60	100	100
45	100	100	100	100	100	100
50	100	100	100	100	100	100
55	100	100	100	100	100	100
Summe	640	840	400	400	850	680
R1 (1h09)	60	50	40	50	60	40
R2 (1h20)	30	10	10	20	40	20
R3 (1h30)	10	0	0	0	20	0

Beispiel 5

[0043] Ein Siloxan-Schaumregulierungsmittel wurde hergestellt, indem 92% einer Methylethyl-, Methyl-2-phenylpropyl-Siloxanflüssigkeit (wie in Beispiel 1 der EP 1 075 864 beschrieben (Anmeldung 00 306 547.1) mit 4% eines Siliconharzes mit dem M/Q-Verhältnis 0,65:1 und 4% hydrophobierter Kieselsäure vermischt wurden. 12,3% dieses Siloxan-Schaumregulierungsmittels wurden mit 17% Bindemittel und 20,7% Zeolith gemischt, um ein verkapseltes Schaumregulierungsmittel herzustellen.

[0044] 0,67 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels und 1,00 g Oleylalkohol wurden zu 83,5 g Reinigungsmittelpulver zugegeben und es wurde ein Waschtest bei 40°C wie oben beschrieben durchgeführt. Ein Vergleichsbeispiel C5 wurde durchgeführt unter Verwendung von 0,67 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels alleine.

Beispiele 6 und 7

[0045] 0,35 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels, das in Beispiel 5 beschrieben ist, und 2,0 g Oleylalkohol (Beispiel 6) oder 1,0 g Oleylalkohol (Beispiel 7) wurden zu einer Reinigungsmittelzusammensetzung zugegeben. Ein Vergleichsexperiment C5A wurde unter Verwendung von 0,69 g des verkapselten Schaumregulierungsmittels aus Beispiel 5 alleine durchgeführt. Weitere Vergleichsbeispiele wurden unter Verwendung der Formulierung des Beispiels 6 durchgeführt, wobei der Oleylalkohol durch 1-Hexadecanol (C6) oder Octadecanol (C7) ersetzt wurde. Die Waschtestergebnisse sind in Tabelle 3 unten gezeigt.

Tabelle 3

Beispiel	5	C5 (Vergleich)	6		7		C5A (Vergleich)		C6 (Vergleich)		C7 (Vergleich)	
Temp. °C	40	40	40	95	40	95	40	95	40	95	40	95
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	10	0	0	0	0	0	10	10	20	10	40
10	0	50	0	0	10	10	10	40	70	70	60	50
15	40	70	0	10	30	30	30	40	70	70	60	50
20	50	70	10	20	50	40	50	40	80	70	70	50
25	50	60	10	30	50	40	60	30	90	80	70	20
30	50	50	20	40	60	50	70	20	100	50	80	20
35	50	40	30	30	80	50	70	20	100	50	80	20
40	50	40	50	40	80	50	70	20	100	50	80	20
45	60	50	60	50	80	50	70	30	100	70	80	30
50	70	60		60		60		30		80		40
55	80	70		90		80		40		100		50
Summe	500	570	180	370	440	460	430	320	720	710	590	390
R1 (1h09)	50	50	0	20	30	35	40	50	70	40	45	20
R2 (1h20)	40	30	0	20	20	25	40	30	70	40	30	10
R3 (1h30)	30	30	0	5	20	15	40	20	50	30	30	5

[0046] Aus Tabelle 3 kann gesehen werden, dass die Verwendung von Oleylalkohol mit einer Menge von 1 oder 2%, bezogen auf das Reinigungsmittelpulver, es erlaubt, die Menge an Siloxan-Schaumregulierungsmittel, das in Beispiel 5 beschrieben ist, zu halbieren, während ein gleicher oder verbesserter Umfang an Schaumregulierung aufrecht erhalten wird.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Additivs, um die Schaumregulierungseffizienz eines Silicon-Antischaummittels zu verbessern, in Form einer Emulsion oder in einer teilchenförmigen Form, wenn es in flüssigen oder pulverförmigen Reinigungsmittelformulierungen verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Additiv ein olefinisch ungesättigter Alkohol ist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der olefinisch ungesättigte Alkohol die Formel R-OH hat, worin R eine Alkenylgruppe mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der olefinisch ungesättigte Alkohol Oleylalkohol ist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des olefinisch ungesättigten Alkohols zu dem Silicon-Antischaummittel von 100:1 bis 5:1 reicht.
5. Silicon-Schaumregulierungsmittel für Reinigungsmittelzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, in welcher die Ölphase ein Silicon-Antischaummittel und einen olefinisch ungesättigten Alkohol enthält.
6. Silicon-Schaumregulierungsmittel für Reinigungsmittelzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form von Teilchen vorliegt, die ein Silicon-Antischaummittel und einen ungesättigten Alkohol auf einem teilchenförmigen Trägerstoff enthalten.
7. Pulverförmige Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend ein Silicon-Schaumregulierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumregulierungsmittel in Form von Partikeln gemäß Anspruch 6 vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen