

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88120606.4

51 Int. Cl.4: **C11D 3/12 , C11D 3/37**

22 Anmeldetag: 09.12.88

30 Priorität: 24.02.88 DE 3805624

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.08.89 Patentblatt 89/35

72 Erfinder: **Lambermont, Marc  
Hörsteiner Strasse 46  
D-8752 Kleinostheim(DE)  
Erfinder: Diehl, Manfred, Dr.  
Zeisselstrasse 7  
D-6000 Frankfurt 1(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

54 **Pulverförmiger Waschmittelentschäumer.**

57 Der pulverförmige Waschmittelentschäumer, bestehend aus: 65 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% eines Trägers und 0,1 bis 35, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Siliconölschäumers.

Vorzugsweise hat der Waschmittelentschäumer die folgende Zusammensetzung:

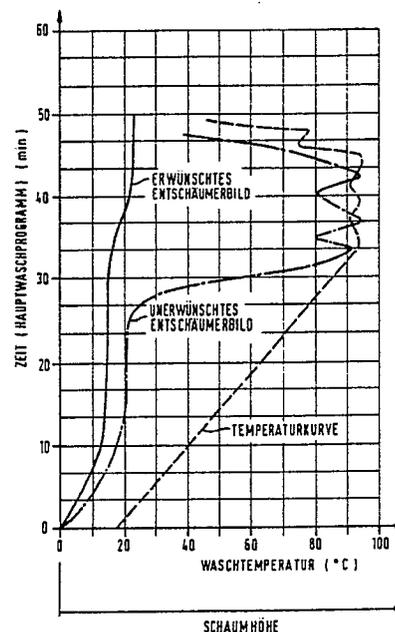
85 - 96 Gew.-% pulverförmigem Zeolith des Typs A als Träger

3 - 9 Gew.-% niedrigviskosem Siliconöl

1 - 5 Gew.-% hochviskosem Siliconöl

0,5 - 1,5 Gew.-% hydrophober Fällungskieselensäure

**Fig. 10**



**EP 0 329 842 A2**

**Pulverförmiger Waschmittelentschäumer**

Die Erfindung betrifft einen pulverförmigen Waschmittelentschäumer, das Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Anwendung als Entschäumer in Waschmitteln.

Waschmittelentschäumer auf der Basis von Siliconöl sind bekannt. So wird in der EP-OS 142 910 ein Waschmittelentschäumer, der aus einem Gemisch von Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 20 bis 12.500 cs und Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von mindestens 25.000 cs sowie hydrophoben Siliciumdioxid besteht, beschrieben. Dieser Entschäumer kann zusätzlich eine feste, wasserlösliche, anorganische Trägersubstanz wie Natriumtripolyphosphat oder Aluminiumsilikat enthalten. Vor seiner Anwendung wird der Entschäumer in einem organischen Trägersystem, welches aus einem Gemisch hochschmelzender nichtionischer Tenside besteht, dispergiert.

Der bekannte Entschäumer hat den Nachteil, daß seine Lagerfähigkeit begrenzt ist, weil mit zunehmender Lagerzeit die Entschäumeraktivität nachläßt.

Gegenstand der Erfindung ist ein pulverförmiger Waschmittelentschäumer, bestehend aus 65 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% eines Trägers und 0,1 bis 35, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Siliconölschäumers.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der pulverförmige Waschmittelentschäumer aus

- 85 - 96 Gew.-% pulverförmigem Zeolith des Typs A als Träger
- 3 - 9 Gew.-% niedrigviskosem Siliconöl
- 1 - 5 Gew.-% hochviskosem Siliconöl

0,5 - 1,5 Gew.-% hydrophober Fällungskieselensäure

Als Träger kann in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung der Zeolith A in Form eines Zeolith-Compounds eingesetzt werden.

Zeolith-Compounds sind bekannt. Sie werden als Builderbestandteil für Waschmittel im Handel angeboten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des pulverförmigen Waschmittelentschäumers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das niedrig viskose Siliconöl unter intensivem Rühren mit der hydrophoben Fällungskieselensäure vermischt und anschließend das hochviskose Siliconöl hinzumischt, die so erhaltene Mischung mit dem pulverförmigen Zeolith des Typs A in einer Mischvorrichtung in die Pulverform überführt.

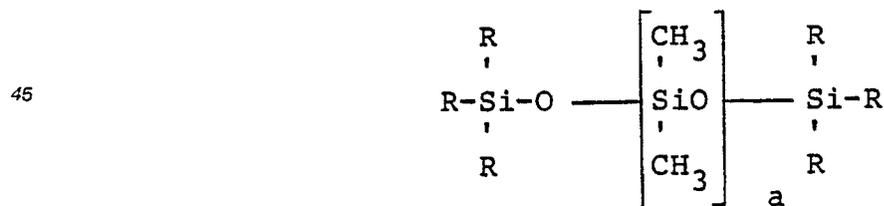
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein pulverförmiger Zeolith des Typs A mit besonders definiertem Teilchenspektrum eingesetzt.

Derartige Zeolithpulver können gemäß DE-AS 24 47 021, DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 52 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 436, DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445, DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilchenverteilungskurven auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein pulverförmiger Zeolith des Typs A verwendet werden, die die in der DE-PS 26 51 485 beschriebene Teilchengrößenverteilung aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das niedrigviskose Siliconöl (= Polydimethylsiloxan) mit einer Viskosität von 100 bis 5000 cst bei 25 °C, vorzugsweise 500 bis 2000, insbesondere von 1000 cst bei 25 °C, und das hochviskose Siliconöl (= Polydimethylsiloxan) mit einer Viskosität von 30.000 bis 100.000 cst bei 25 °C, vorzugsweise 60.000 cst bei 25 °C eingesetzt werden.

Das Siliconöl ist eine Organopolysiloxanflüssigkeit der allgemeinen Formel



worin für R jeweils gleiche oder verschiedene Reste stehen können, die ausgewählt sind aus gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffresten, wie aliphatischen, halogenaliphatischen und cycloaliphatischen Resten, z. B. Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Chlorethyl, Trifluorpropyl, Phenyl, Toly, Benzyl oder aber OH oder Halogen, wobei a für eine Zahl steht, die ausreicht,

die oben erwähnte Viskosität zu erreichen. Bevorzugt werden Dimethylpolysiloxane eingesetzt.

Als hydrophobe Fällungskieselsäure kann man das Handelsprodukt Sipernat® D10 einsetzen. Sipernat® D10 ist eine Fällungskieselsäure, die durch Nachbehandlung mit einem Siliconöl hydrophobiert wurde. Ein derartiges Nachbehandlungsverfahren wird z. B. in der DE-OS 26 28 975 beschrieben.

5 Sipernat D 10 ist eine im Handel erhältliche Fällungskieselsäure, die die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

10		Sipernat® D 10
	Oberfläche nach BET 1) m <sup>2</sup> /g	90
15	Mittlere Größe der Primärteilchen nm	18
	Stampfdichte 2) g/l	100
	pH-Wert 3)	10,3 8)
20	Siebrückstand (nach Mocker 45 µm) 4) %	0,01
	Trocknungsverlust (2 h, 105 °C) 5) %	3
	Glühverlust (2 h, 1000 °C) 5) 6) %	7 9)
	SiO <sub>2</sub> 7) %	98
25	Na <sub>2</sub> O 7) %	0,8
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7) %	0,03
	SO <sub>3</sub> 7) %	0,8

- 30 1) nach DIN 66 131  
 2) nach DIN 53 194 (nicht gesiebt), ISO 787/XI oder JIS K 5101/18  
 3) nach DIN 53 200 (in 5 %iger wäßriger Dispersion) ISO 787/IX, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/24  
 4) nach DIN 53 580, ISO 787/XVIII oder JIS K 5101/20  
 35 5) nach DIN 55 921, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/23  
 6) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz  
 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 1000 °C geglühte Substanz  
 8) in Wasser : Methanol = 1 : 1  
 9) enthält ca. 3 % chemisch gebundenen Kohlenstoff  
 40 10) enthält ca. 2 % chemisch gebundenen Kohlenstoff

Als Mischvorrichtung kann man z. B. Sprühmischaggregate, wie z. B. Freifallmischer oder Pflugscharmischer, wie z. B. Lödige-Mischer, verwenden.

45 Der erfindungsgemäße pulverförmige Waschmittelentschäumer hat den Vorteil, daß er eine ausgezeichnete Lagerstabilität in Waschmitteln und eine gute Rieselfähigkeit aufweist.

#### Beispiele

50 Das in den Beispielen verwendete Wessalith® P ist ein pulverförmiger Zeolith A gemäß DE-PS 26 51 485. CMC ist Carboxymethylcellulose. Wessalith® CS, Wessalith® CN und Wessalith® CD sind Zeolithgranulate (Compounds), die mit weiteren Bestandteilen zu Waschmittelmischungen verarbeitet werden können. Die Zusammensetzung der einzelnen  
 55 Zeolithgranulate ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

## WESSALITH-Compounds

	CS	CN	CD
WESSALITH (atro) 7) P (Zeolith A)	% 76,0	70,4	71,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% 2,9	-	-
NTA	% -	8,0	-
DEGAPAS 4104 N	% -	-	5,4
nichtionisches Tensid	% 2,6	2,4	2,4
NaOH	% 0,5	0,5	0,5
CMC	% 2,0	1,0	-
Na-Silikat	% -	-	0,2
Wasser	% 16,0	17,7	20,5
mittlere Teilchengröße 8)	µm 320	280	260
90-%-Spanne	µm 130-540	105-500	110-600
Siebrückstand 1) (nach Mocker, 45 µm Sieb)	% 0,1	0,1	0,2
Schüttdichte	g/l 490	510	540
Glühverlust 3) (1 H/800 °C)	% 19,1	27	25,6
Hellbezugswert A 4)	94	94	94
pH-Wert 5) (5%ige Suspension)	11,0	10,9	11,2
Ca-Bindevermögen	mg CaO/g atro 155	177	204

- 1) nach DIN ISO 787/XVIII oder JIS K 5101/20
- 5 2) nach DIN ISO 787/XI oder JIS K 5101/18
- 3) nach DIN 55 921, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/23
- 4) nach DIN 53 163
- 10 5) nach DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208 oder JIS K 5101/24
- 6) nach der Food Chemicals Codex-Bestimmungsmethode
- 7) atro = absolut trocken oder geblüht, Aktivsubstanz
- 15 8) Gewichtsverteilung

Die Beispiele zeigen die Prüfung des Entschäumungsverhaltens des erfindungsgemäßen Entschäumers auf Basis von Sipernat® D 10,

20 Siliconölgemisch zweier Siliconöle mit einer Viskosität von 1.000 und 60.000 cst und verschiedener Träger. Die Siliconöle werden mit DC 200/1000 cst bzw. DC 200 /60000 cst bezeichnet.

Als Träger werden Phosphat, Sulfat, Stärke, CMC, Soda, sowie WESSALITH® P, -CS, -CN und -CD verwendet. Das Entschäumungsverhalten wurde nach einer Lagerung von 2, 4 und 8 Wochen unter kritischen Bedingungen (35 °C und 70 % relative Luftfeuchte) geprüft.

25

#### Ergebnisse

- Die Figuren 1 bis 9 zeigen das Entschäumungsverhalten der jeweiligen Schauminhibitorkonzentrate.
- 30 - nach Herstellung (Entschäumberbild links oben)
  - nach zweiwöchiger Lagerung in Waschmittel (Entschäumberbild rechts oben)
  - nach vierwöchiger Lagerung in Waschmittel (Entschäumberbild links unten)
  - nach achtwöchiger Lagerung in Waschmittel (Entschäumberbild rechts unten)

Es wird festgestellt, daß die Art des Trägermaterials einen Einfluß auf das Entschäumungsverhalten des im Waschmittel gelagerten Schauminhibitorkonzentrates hat. Auffällig ist hier die absolut hohe Lagerstabilität der Schauminhibitorkonzentrate auf Basis von WESSALITH® (Zeolith A) im Waschmittel.

35

#### Versuchsdurchführung:

40

Als niedrigviskoses Siliconöl wurde das Siliconöl Dow Corning® Fluid DC 200 Fluid mit einer Viskosität bei 25 °C von 1.000 cst verwendet. Als hochviskoses Siliconöl wurde das Siliconöl Dow Corning Fluid DC 200 Fluid mit einer Viskosität von 60.000 cst bei 25 °C verwendet.

Das niedrigviskose Siliconöl wird unter intensivem Rühren (Ultra-Turrax, Dispergierzeit 5 min bei 11.000 U) mit SIPERNAT® D 10 versetzt. Anschließend wird die jeweilige Menge an hochviskosem Siliconöl zugegeben.

Die anwendungstechnische Prüfung dieser Schauminhibitorkonzentrate wurde mit einer mit Schaummeßelektronik ausgerüsteten Waschmaschine mit horizontal gelagerter Trommel (Miele W 433) zwischen 30 und 90 °C (Hauptwaschprogramm) durchgeführt. Als Wäschegewebe wurden ca. 3 kg saubere Wäsche der Qualität Baumwolle, weiß, DIN 53919 der Firma EMPA, Schweiz verwendet.

50

Als Waschmittel wird ein Waschmittel der folgenden Zusammensetzung verwendet:

55

	Bandbreite	insbesondere
Nichtionische Tenside	2 - 5	4
Anionische Tenside	7 - 10	9
Polymer	2 - 5	4
Zeolith A	20 - 30	29
Natriumsilikat	4 - 9	7,5
Natriumkarbonat	6 - 10	8,5
CMC	1 - 2,5	2
Natriumsulfat	15 - 25	21
Wasser	7 - 17	15
		%

3,75 g des Schauminhibitorkonzentrates wird mit dem Waschmittel vermischt und vor und nach Lagerung auf Entschäumerverhalten in der Waschmaschine geprüft. Der Lagertest wurde bei 35 °C und bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 70 % durchgeführt. Die Dauer der Lagerung betrug in unserem Versuch jeweils 2, 4 und 8 Wochen.

Die Schaumhöhe in Abhängigkeit von der Temperatur wird mittels einem Druckschreiber registriert. Die Erläuterung der beigefügten Kurven gemäß Figuren 1 bis 9 ist aus der Figur 10 zu entnehmen.

Die Druckschreiber-Ergebnisse zeigen, daß das Anschäumen bei niedriger und hoher Temperatur durch die Entschäumerkomposition auf Basis von WESSALITH®, insbesondere nach Lagerung unter den vorher genannten kritischen Bedingungen, unterdrückt wird.

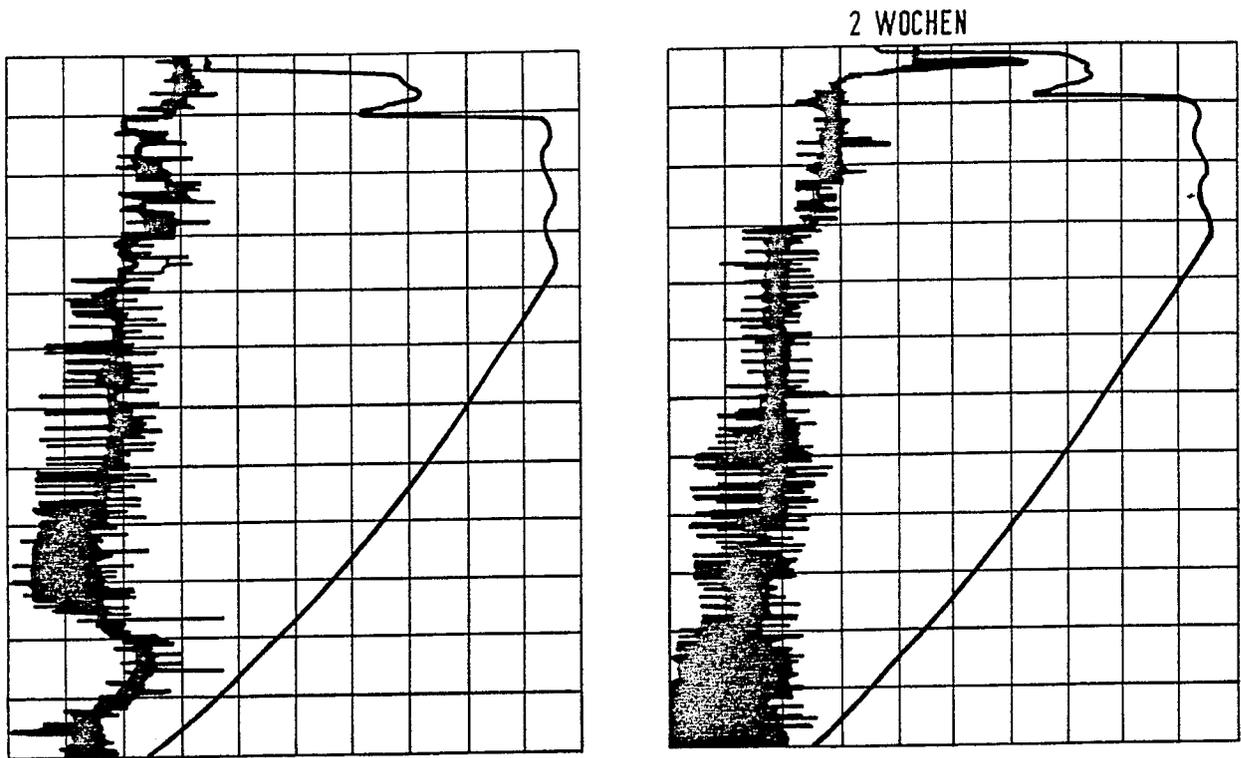
## Ansprüche

1. Pulverförmiger Waschmittelentschäumer, bestehend aus 65 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% eines Trägers und 0,1 bis 35, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Siliconölschäumers.

2. Pulverförmiger Waschmittelentschäumer gemäß Anspruch 1, bestehend aus 85 - 96 Gew.-% pulverförmigem Zeolith des Typs A als Träger  
3 - 9 Gew.-% niedrigviskosem Siliconöl  
1 - 5 Gew.-% hochviskosem Siliconöl  
0,5 - 1,5 Gew.-% hydrophober Fällungskieselsäure

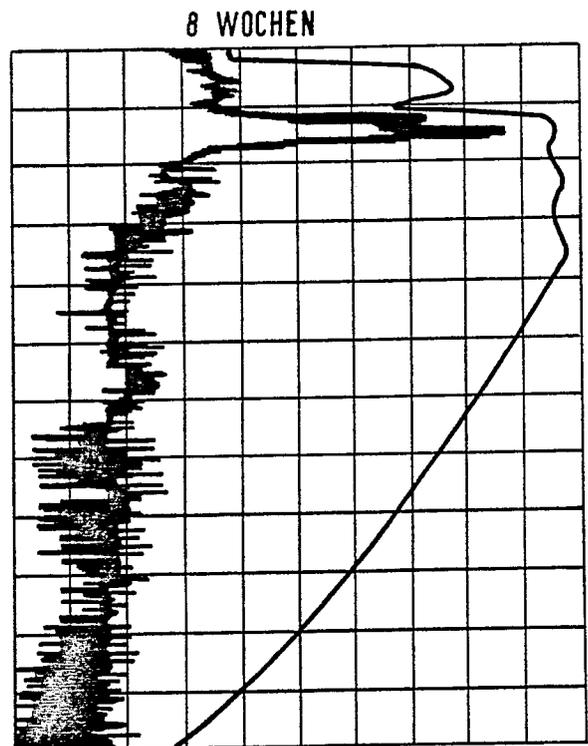
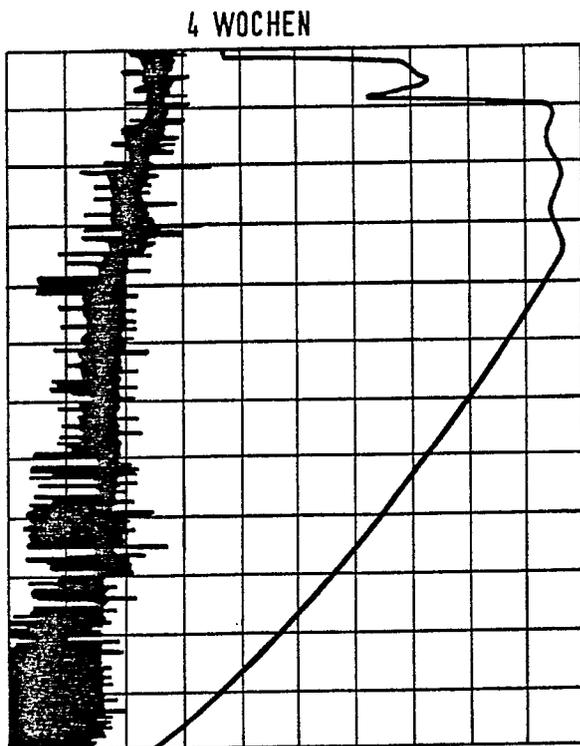
3. Verfahren zur Herstellung des pulverförmigen Waschmittelentschäumers gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das niedrigviskose Siliconöl unter intensivem Rühren mit der hydrophoben Fällungskieselsäure vermischt und anschließend das höherviskose Siliconöl hinzumischt, die so erhaltene Mischung mit dem pulverförmigen Zeolith des Typs A in einer Mischvorrichtung in die Pulverform überführt.

4. Verwendung des pulverförmigen Waschmittelentschäumers gemäß Anspruch 1 als Entschäumer in Waschmitteln.

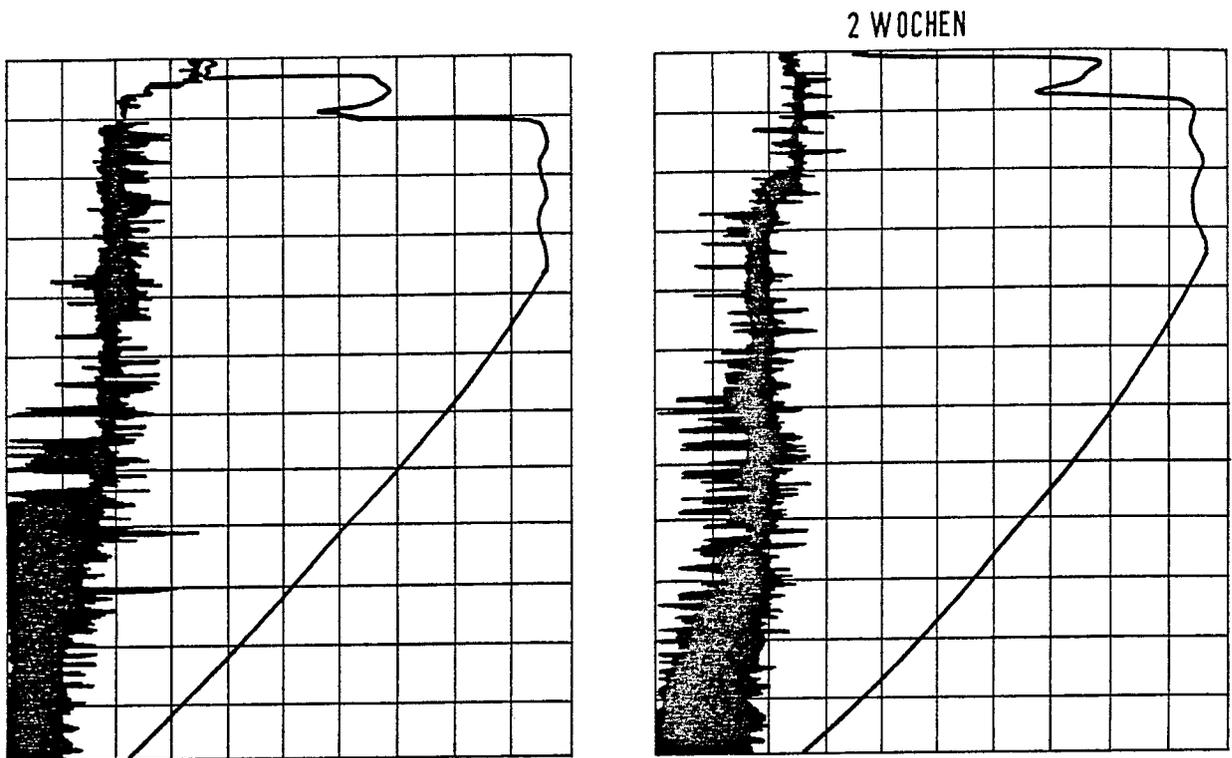


**Fig. 1**

90% WESSALITH P  
6% DC 200 / 1000 cSt  
3% DC 200 / 60000 cSt  
1% SIPERNAT D 10

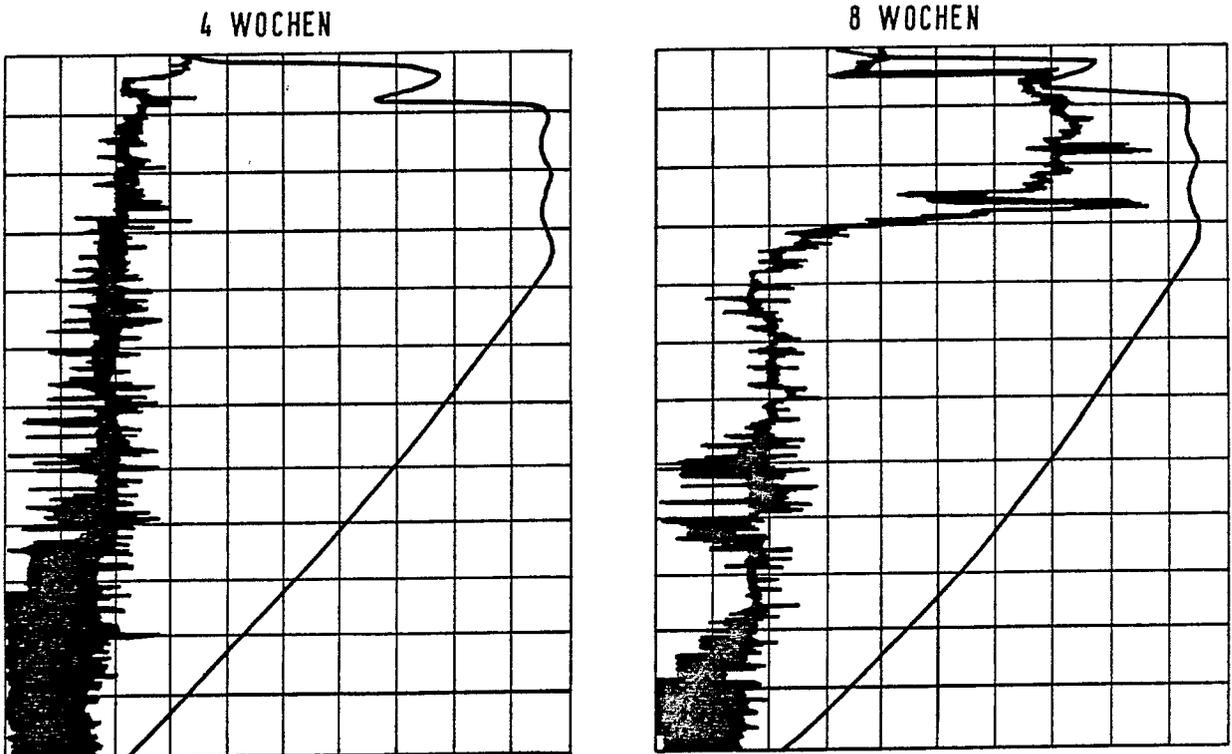


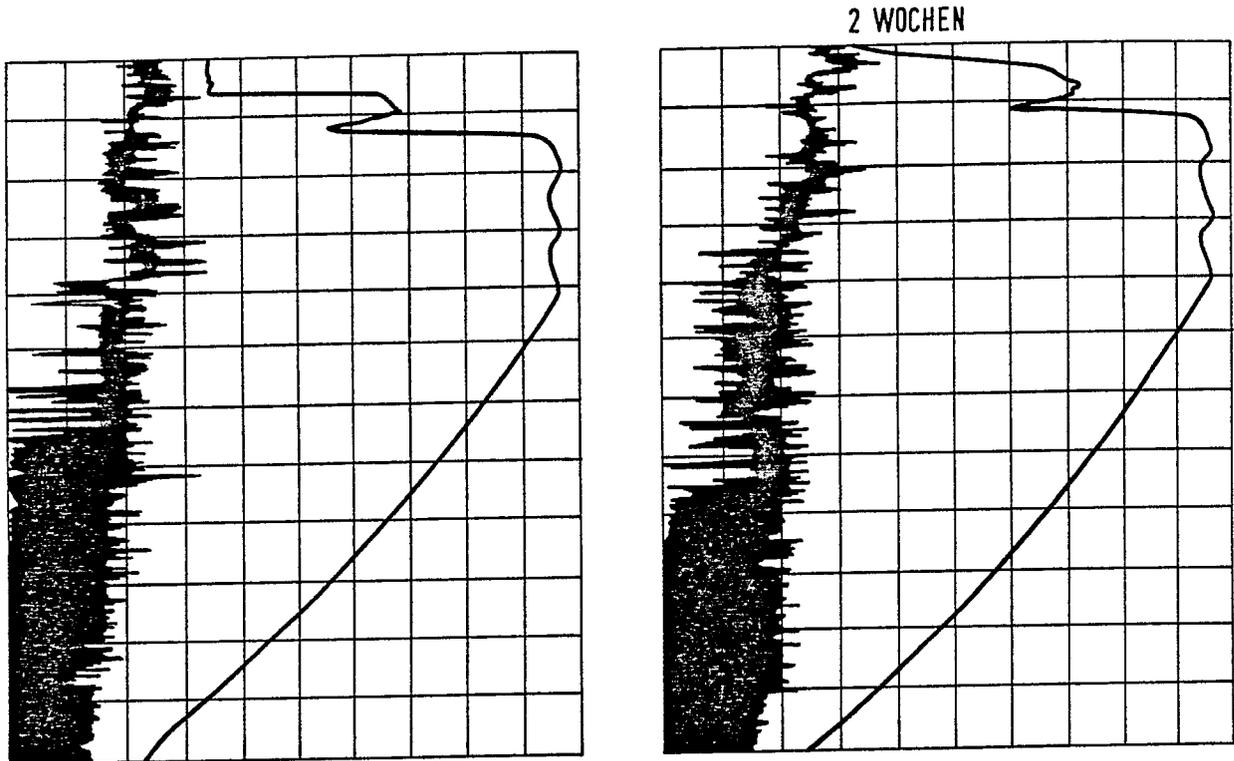




**Fig. 3**

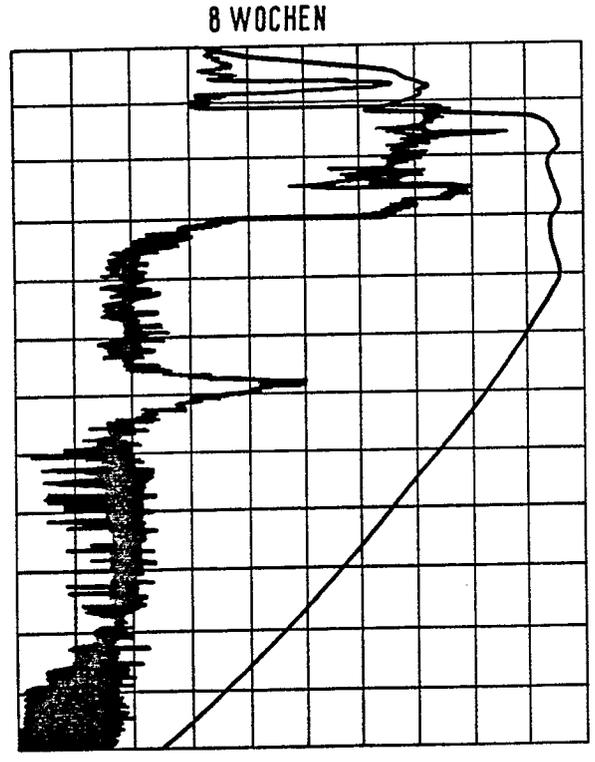
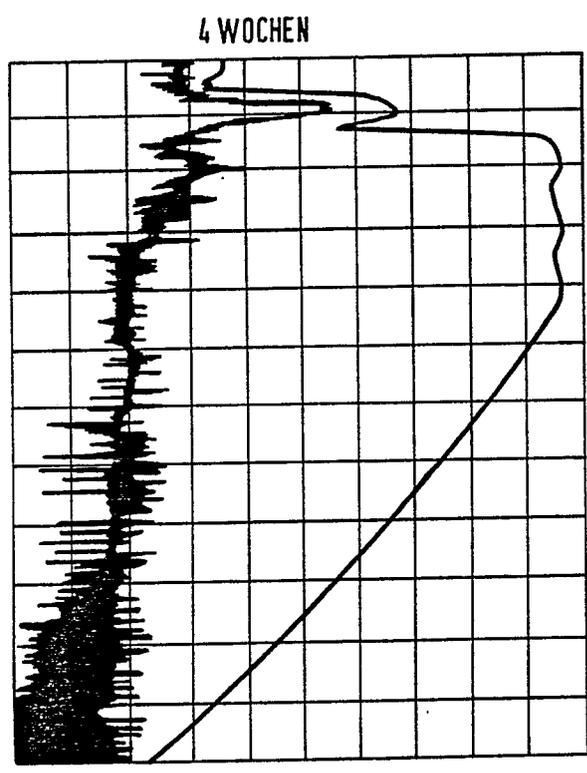
90% WESSALITH CN  
6% DC 200/ 1000 cSt  
3% DC 200/ 60000 cSt  
1% SIPERNAT D10



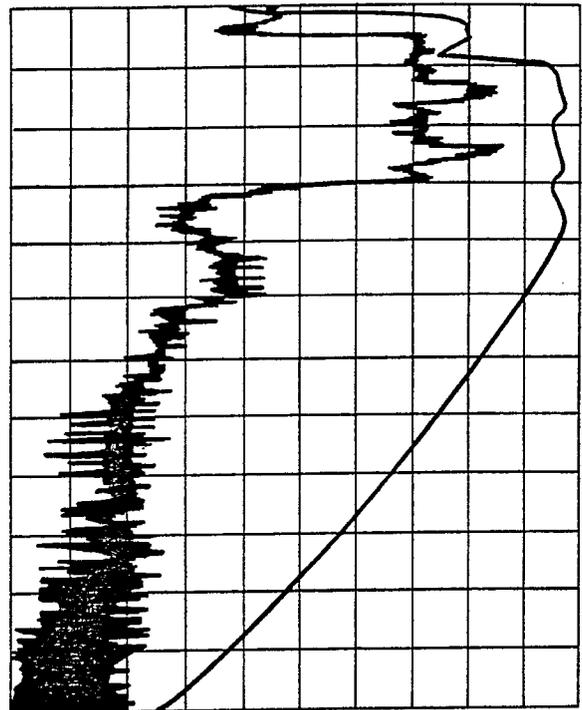
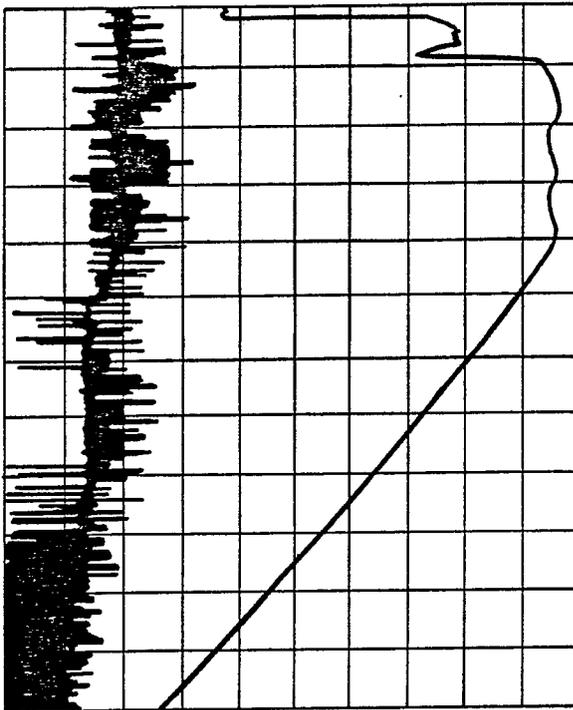


**Fig. 4**

90% WESSALITH CS  
6% DC 200/1000 cSt  
3% DC 200/60000 cSt  
1% SIPERNAT D 10



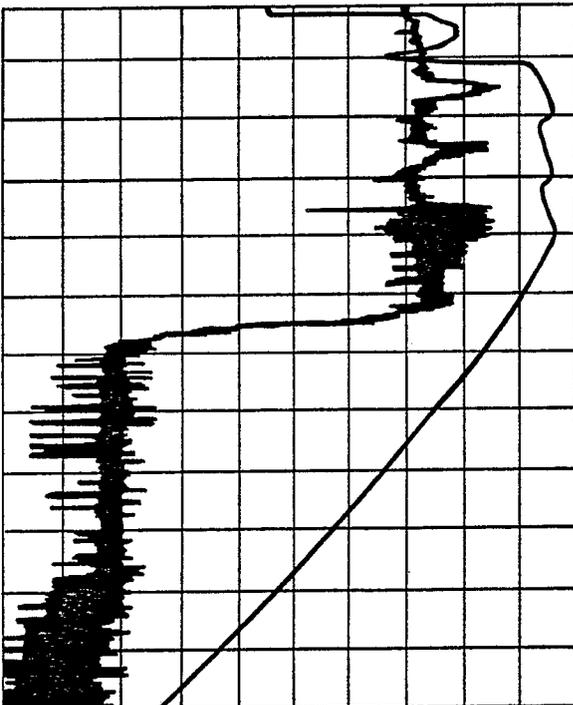
2 WOCHEN



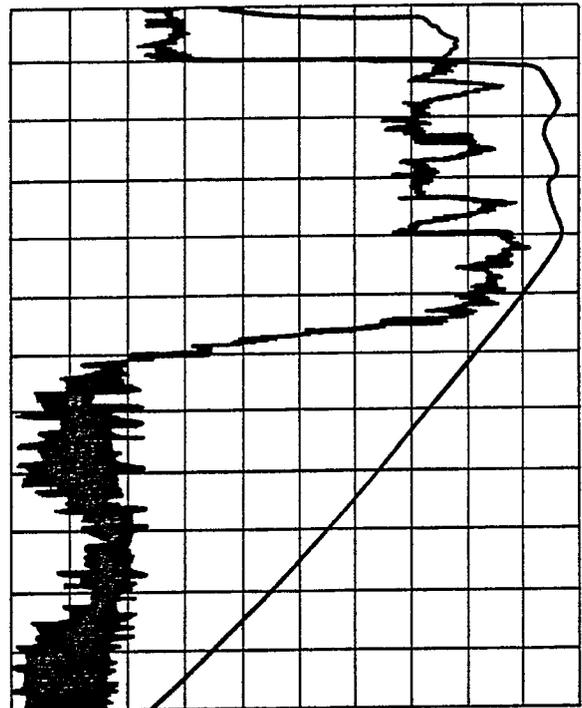
**Fig. 5**

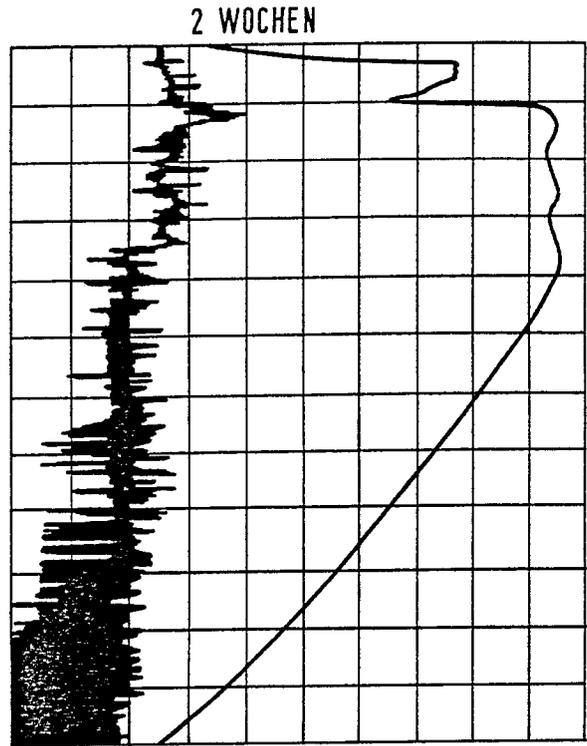
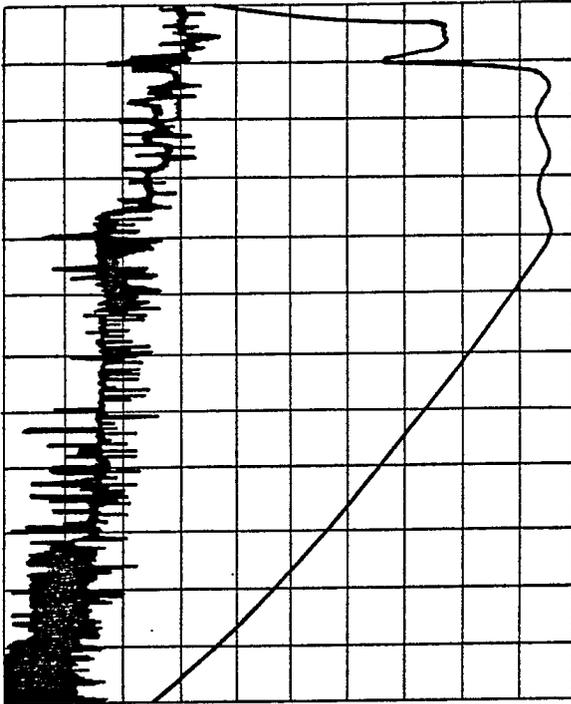
- 90% CMC
- 6% DC 200 / 1000 cSt
- 3% DC 200 / 60000 cSt
- 1% SIPERNAT D 10

4 WOCHEN



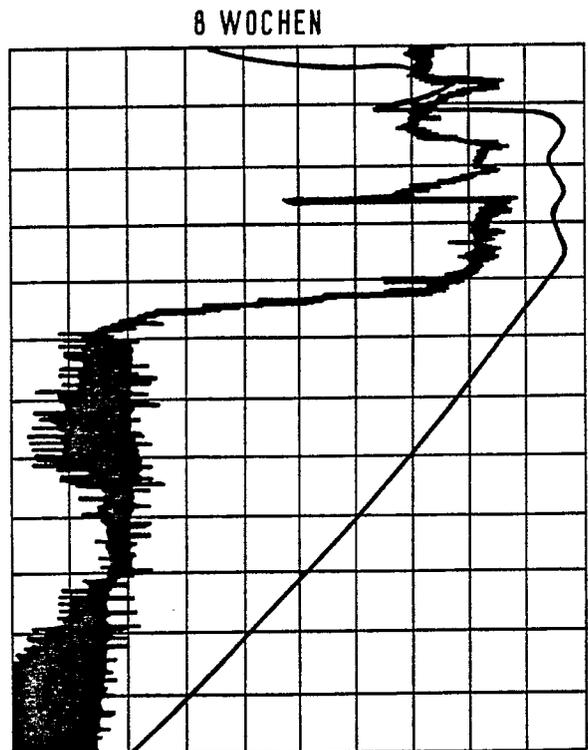
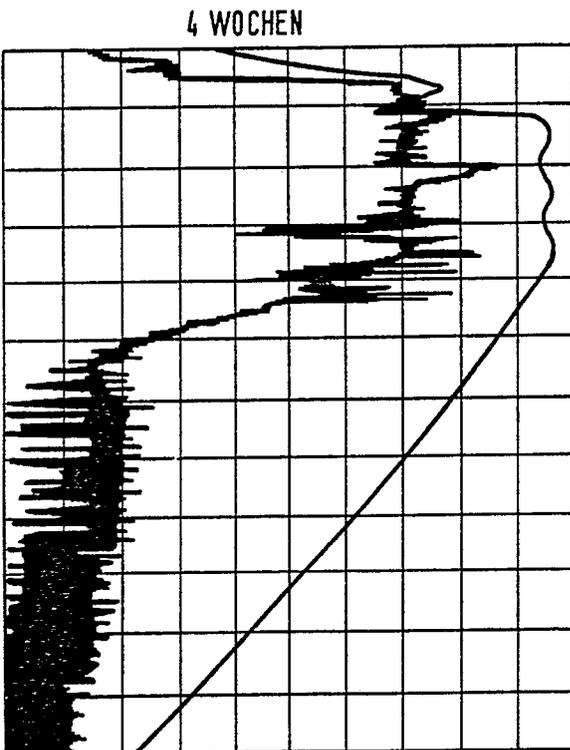
8 WOCHEN

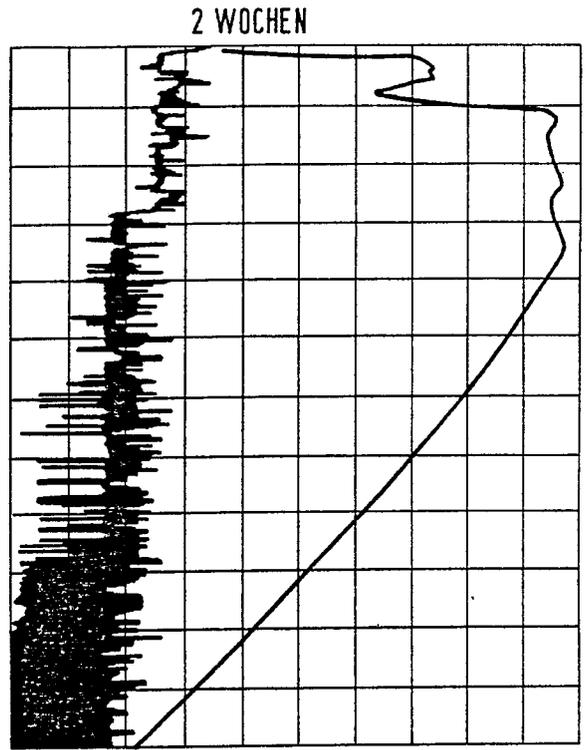
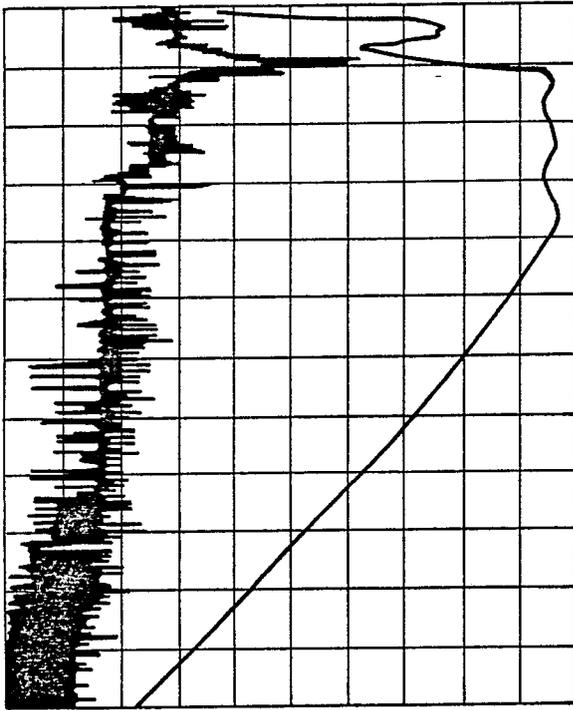




**Fig. 6**

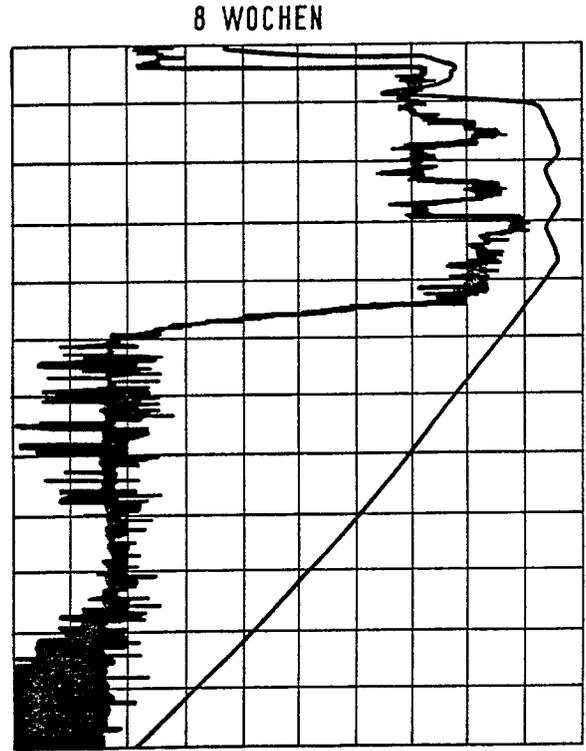
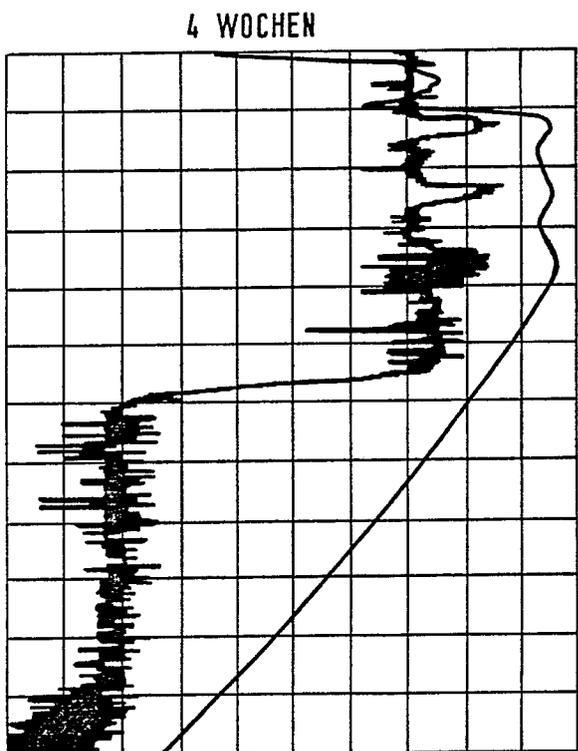
90% STÄRKE  
6% DC 200/1000 c St  
3% DC 200/60 000 c St  
1% SIPERNAT D10

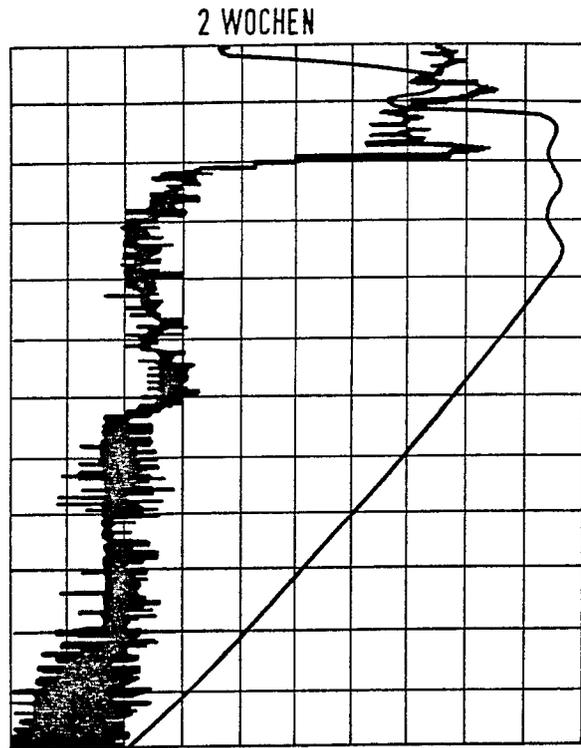
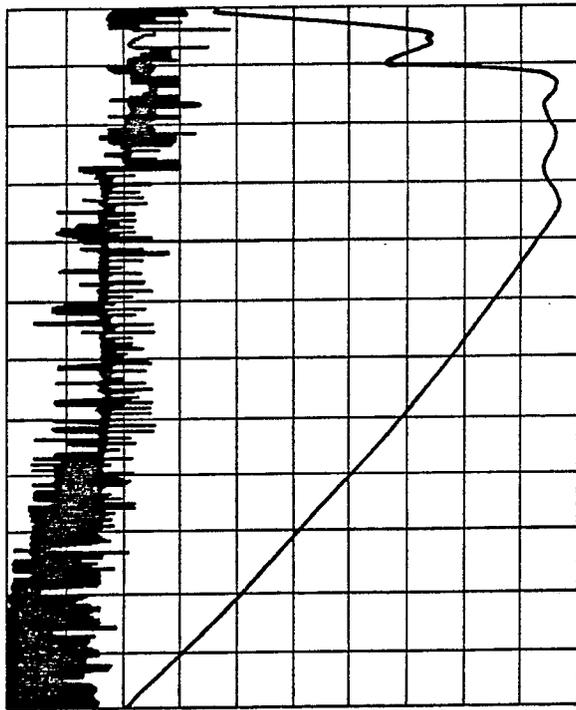




**Fig. 7**

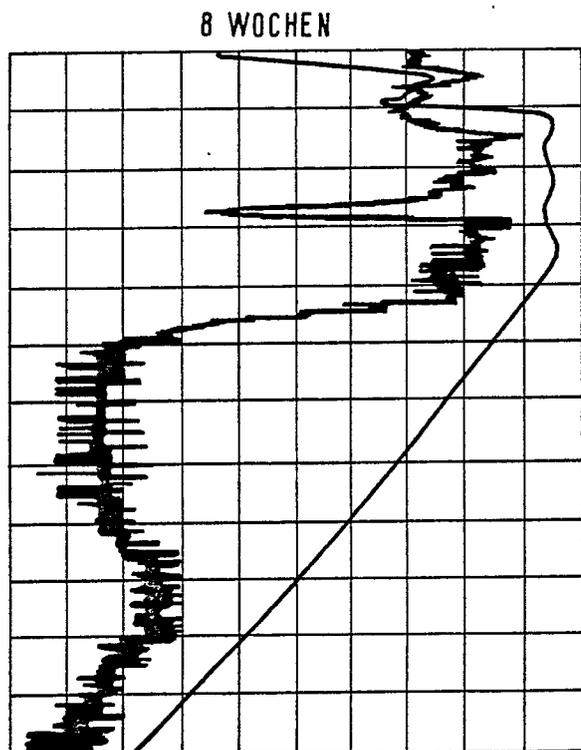
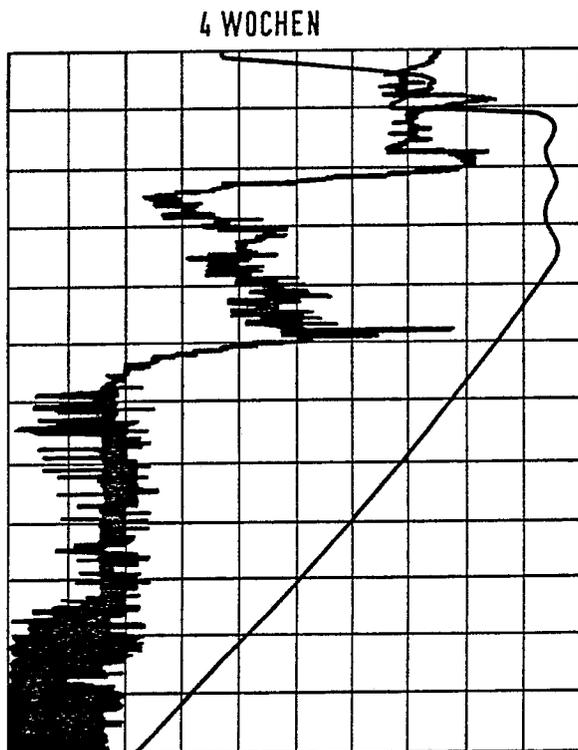
- 90% SODA
- 6% DC 200/1000 cSt
- 3% DC 200/60000 cSt
- 1% SIPERNAT D10

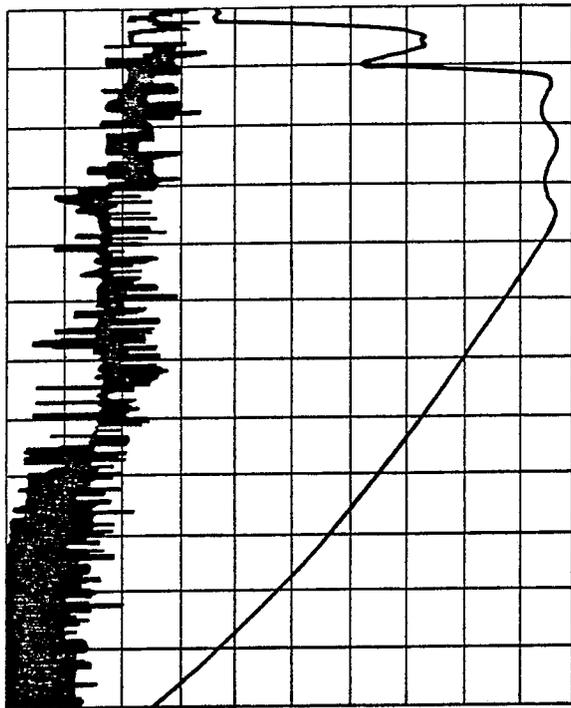




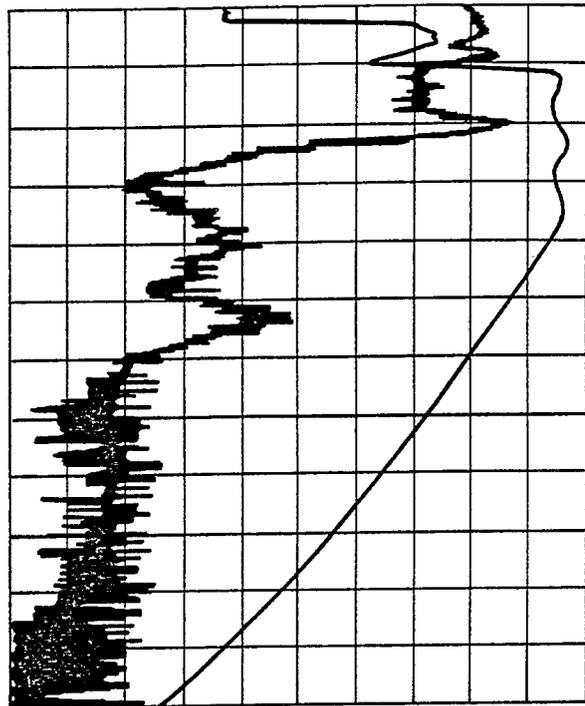
**Fig. 8**

90% SULFAT  
6% DC 200/1000 cSt  
3% DC 200/60000 cSt  
1% SIPERNAT D10





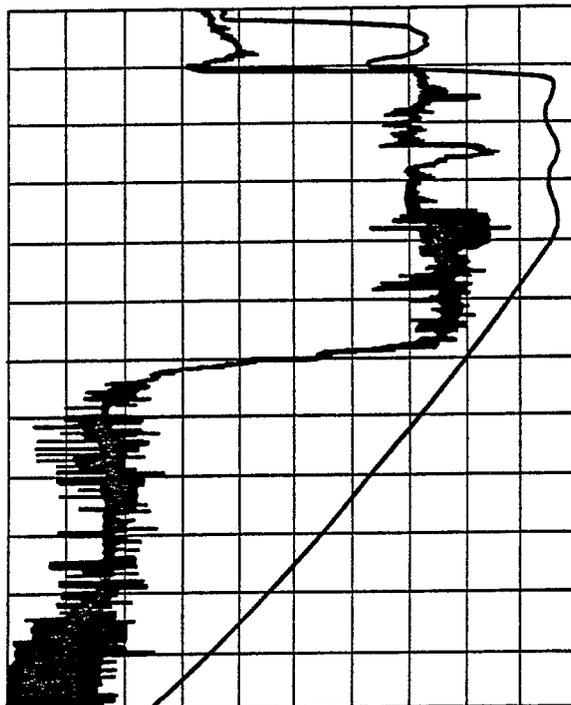
2 WOCHEN



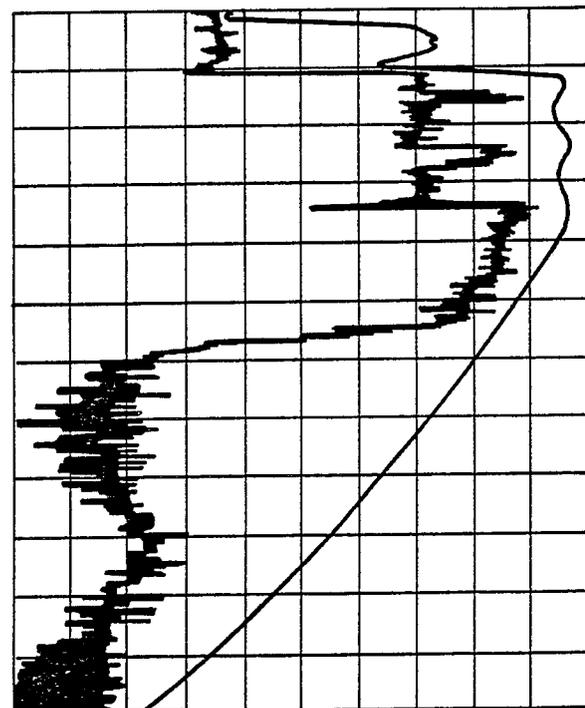
**Fig. 9**

90% PHOSPHAT  
6% DC 200/1000 c St  
3% DC 200/60000 c St  
1% SIPERNAT D 10

4 WOCHEN



8 WOCHEN



**Fig. 10**

