



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 574 436 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.11.95**      51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **C11D 3/12, C11D 3/39**
- 21 Anmeldenummer: **92905355.1**
- 22 Anmeldetag: **25.02.92**
- 86 Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP92/00390**
- 87 Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 92/15663 (17.09.92 92/24)**

### 54 WASCHMITTEL.

- |   |  |
|---|--|
| <p>30 Priorität: <b>05.03.91 DE 4106880</b></p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:<br/><b>22.12.93 Patentblatt 93/51</b></p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die<br/>Patenterteilung:<br/><b>02.11.95 Patentblatt 95/44</b></p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:<br/><b>AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE</b></p> <p>56 Entgegenhaltungen:<br/><b>EP-A- 0 010 247      EP-A- 0 061 296</b><br/><b>EP-A- 0 150 613      EP-A- 0 240 356</b><br/><b>EP-A- 0 260 971      EP-A- 0 405 122</b><br/><b>DE-A- 2 742 484      FR-A- 2 335 594</b></p> | <p>73 Patentinhaber: <b>Henkel Kommanditgesellschaft<br/>auf Aktien</b><br/><br/><b>D-40191 Düsseldorf (DE)</b></p> <p>72 Erfinder: <b>UPADEK, Horst</b><br/><b>Im Sandforst 26</b><br/><b>D-4030 Ratingen 6 (DE)</b><br/>Erfinder: <b>POETHKOW, Jörg</b><br/><b>Hasseler-Richtweg 79</b><br/><b>D-4000 Düsseldorf 1 (DE)</b><br/>Erfinder: <b>SALZ, Rainer</b><br/><b>Itterstrasse 33</b><br/><b>D-4000 Düsseldorf 13 (DE)</b><br/>Erfinder: <b>RIEBE, Hans-Jürgen</b><br/><b>Dürerweg 23</b><br/><b>D-4010 Hilden (DE)</b><br/>Erfinder: <b>SEITER, Wolfgang</b><br/><b>Lorbeerweg 7</b><br/><b>D-4040 Neuss 21 (DE)</b></p> |
|---|--|

**EP 0 574 436 B1**

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).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein phosphatfreies Waschmittel auf Basis Zeolith und Alkalisilikat sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

5 In der Praxis wurden als Phosphatsubstitute in Wasch- und Reinigungsmitteln vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, und zur Reduzierung von Inkrustationen Mischungen von Zeolith mit Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten sowie polymeren Polycarboxylaten verwendet. Dazu kommen noch Komplexbildner wie die Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA), der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und der Phosphonsäuren. Die meist selektiv wirkenden Komplexbildner haben die Aufgabe, Schwermetallionen, die schon in Spuren eine sehr negative Auswirkung auf den Waschvorgang, insbesondere auf den Bleichvorgang, haben können, zu eliminieren (Ullmann, 1987, Vol. 8, S. 351 bis 354). Von den Phosphonaten ist bekannt, daß sie auch der Ausfällung schwerlöslicher Calciumsalze und somit der durch schwerlösliche Calciumsalze hervorgerufenen Inkrustation und der Vergrauung des Gewebes entgegenwirken ("Einsatz von Phosphonaten in flüssigen Vollwaschmitteln", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115. Jahrgang (1989), S. 508 bis 511). Schließlich bewirkt der kombinierte Einsatz von Phosphonaten und Copolymeren auf Basis der Acrylsäure und Maleinsäure im Vergleich mit Formulierungen, die nur einen dieser beiden Bestandteile enthalten, einen höheren Weißgrad der Textilien ("Einsatz von Phosphonaten in Haushaltswaschmitteln mit niedrigem Phosphorgehalt (1 %)", M. Paladini, G. Schnorbus, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114. Jahrgang (1988), S. 756 bis 760). Die europäische Patentanmeldung 291 869 (Henkel) beschreibt phosphatfreie Gerüststoffkombinationen aus Zeolith und Aminoalkanpolyphosphonat und/oder polymerem Polycarboxylat sowie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP), wobei bestimmte Gewichtsverhältnisse der letzten drei Komponenten einen Synergismus bezüglich der Verhinderung der Ausbildung von Faserinkrustationen zeigen.

Als Substitute bzw. als Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind auch kristalline, schichtförmige Natriumsilikate beschrieben worden. So offenbart die europäische Patentanmeldung 164 514 (Hoechst) eine phosphatfreie Gerüststoffkombination, die hauptsächlich kristalline Schichtsilikate der Formel (I)  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Diese Schichtsilikate können als Wasserenthärtungsmittel sowohl separat als auch in Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit anderen Gerüststoffen wie Phosphaten, Zeolith, weiteren Silikaten, Phosphonaten und Polycarboxylaten eingesetzt werden.

Bereits in der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 (Henkel) werden Waschmittel beschrieben, die in Kombination mit Zeolith verschiedenartige Komplexbildner wie polymere Polycarboxylate und Phosphonate sowie alkalische, nicht zur Komplexbildung befähigte Gerüstsubstanzen wie Carbonate und Silikate enthalten. Dabei werden vorzugsweise "mikrokristalline" Zeolithe verwendet, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe zwischen 10 und 0,01  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 8 und 0,1  $\mu\text{m}$  liegen.

Aus der deutschen Patentanmeldung 25 25 778 (P&G) sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die 0,5 bis 3 Gew.-% Alkalisilikat (berechnet als Feststoff) enthalten. Diese Mittel werden entweder durch ein übliches Mischverfahren, bei dem die festen Silikate oder eine entsprechende Menge einer Wasserglaslösung zusammen mit den anderen Hauptbestandteilen vermischt werden, oder durch ein Sprühtrocknungsverfahren, bei dem der Slurry sowohl Zeolith als auch die entsprechende Menge Alkalisilikat enthält, hergestellt. Die Alkalisilikate dienen dabei als Korrosionsinhibitoren.

Aus der deutschen Patentanmeldung 26 56 009 (Colgate) ist ein Waschmittel bekannt, das 12 bis 25 Gew.-% Zeolith, insbesondere des Typs 4A, 5 bis 20 Gew.-% eines Natriumsilikats der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:3,2, insbesondere von 1:2,0 bis 1:2,6, sowie ein Peroxybleichmittel enthält. Nach den Angaben dieser Literaturstelle sollen unerwünschte Ablagerungen der wasserunlöslichen Zeolith-Teilchen auf der Wäsche dadurch verhindert werden, daß 0,3 bis 3 Gew.-% eines Polymeren aus der Gruppe Carboxymethylcellulose, niedere Alkylcellulose, Hydroxy-Niederalkyl-Niederalkyl-Cellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden. Der Zeolith besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,5 bis 12  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5 bis 9  $\mu\text{m}$ .

Die europäische Patentanmeldung 10 247 (Henkel) beschreibt ein Waschmittel, das Tenside in üblichen Mengen, Zeolith, Alkalisilikat und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthält. Durch den Zusatz wasserlöslicher organischer Komplexbildner aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und Alkantri-Phosphonsäuren, die in Form ihrer Alkali- und/oder Erdalkalisalze vorliegen, wird ein Waschmittel erhalten, das nicht nur eine gute Primärwaschwirkung aufweist, sondern das auch die Bildung von Faserinkrustationen reduziert. Außerdem wird durch den Zusatz dieser Phosphonate eine erhöhte Bleichstabilität trotz Abwesenheit üblicher Stabilisatoren wie Magnesiumsilikat und Aminopolycarboxylat erzielt. Das Mittel enthält 20 bis 65 Gew.-% eines feinteiligen Zeoliths, wie er in der deutschen Patentanmeldung DE 24 12 837 beschrieben

wird, und 1 bis 7 Gew.-% festes, pulverförmiges Natriumsilikat der molaren Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,2. Das Mittel besteht aus einem Gemisch aus wenigstens 2 Pulverbestandteilen, von denen der erste durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, die den Zeolith, Tenside und gegebenenfalls die wasserlöslichen organischen komplexbildenden Gerüstsubstanzen enthält, erhalten wird und der  
 5 zweite Pulverbestandteil aus dem Natriumsilikatpulver sowie gegebenenfalls aus den wasserlöslichen Phosphonaten und weiteren Waschmittelzusätzen, die hydrolyse- und/oder temperaturempfindlich sind, besteht.

Aus der europäischen Patentanmeldung 240 356 (Unilever) sind Waschmittel bekannt, die außer Zeolith und wasserlöslichen Natriumsilikaten, wie sie in der europäischen Patentanmeldung 10 247 beschrieben  
 10 wurden, polymere Polycarboxylate und deren Derivate, beispielsweise Polyacrylate und Salze von Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, enthalten. Dabei werden diese polymeren Polycarboxylate bei der Herstellung des Waschmittels zusammen mit dem Zeolith sprühtrocknet.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 337 217 und 337 219 (Hoechst) sind Gerüststoffkombinationen für Waschmittel bekannt, die kristalline Schichtsilikate und gegebenenfalls Phosphate und Polycarboxylate wie Citrate, Glykonate, NTA und/oder Iminodiacetate, aber keinen Zeolith enthalten. Die Mittel, die 10 bis 50 Gew.-% kristallines Schichtsilikat enthalten, zeichnen sich durch ein lagerstabilisiertes Bleichsystem aus.

In der europäischen Patentanmeldung 405 122 (Hoechst) wird eine Builderkombination für Textilwaschmittel angegeben, wobei die Builderkombination aus einem Gemisch aus Zeolith und kristallinem Natriumschichtsilikat in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4 besteht. Durch die Verwendung eines Textilwaschmittels, das diese Builderkombination enthält, kann die Inkrustation des Gewebes verringert werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, das Gebiet der phosphatfreien Gerüststoffkombinationen für die Anwendung in Textilwaschmitteln weiter zu entwickeln mit dem Ziel, den Anteil der organischen synthetischen Verbindungen zu reduzieren. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Waschmittel,  
 25 die als Gerüststoffe eine spezielle Kombination aus feinteiligem Zeolith mit relativ engem Teilchengrößenspektrum und Alkalisilikat enthalten, die hohen Anforderungen, die an moderne Waschmittel gestellt werden, erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Waschmittel, das Tenside, Zeolith, Alkalisilikat und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthält und das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 30 bis 65 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , 1 bis 15 Gew.-% eines festen Alkalisilikats der molaren Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O} : \text{Si}_2\text{O}$  von 1:2,0 bis 1:3,0, worin M für Natrium und/oder Kalium steht, enthält, mit der Maßgabe, daß das Mittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate, frei von polymeren Polycarboxylaten und im wesentlichen frei von Alkalicarbonaten ist.

Der feinteilige, hydratisierte Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf. Die Mengenangaben für Zeolith beziehen sich jedoch auf die wasserfreie Aktivsubstanz. 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 % liegt. Bevorzugte Zeolithe besitzen eine mittlere Teilchengröße zwischen 1,8 und 4,5  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 2,0 und 4,0  
 40  $\mu\text{m}$  (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-% und insbesondere 32 bis 54 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz.

Die festen Alkalisilikate können amorph oder kristallin, als Pulver oder als Granulat, beispielsweise als walzenkompaktiertes Splittergranulat, oder als sprühtrocknetes Compound vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil<sup>(R)</sup> (Henkel) im Handel erhältlich. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (I)  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x die Werte 2 oder 3 annimmt und y eine Zahl von 0 bis 20 ist.  
 50 Insbesondere bevorzugt sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Insbesondere beträgt der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilikaten 3,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Das Gewichtsverhältnis Zeolith : amorphem Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Substanz, beträgt vorzugsweise 4:1 bis 10:1. Die kristallinen Schichtsilikate werden  
 55 vorzugsweise in Mengen von 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Substanz, mindestens 5:1 beträgt. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis amorphes Alkalisilikat : kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Die Mittel enthalten keine wasserlöslichen organischen Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate, so daß die Mittel einen rechnerischen Phosphorgehalt von 0 % aufweisen.

Auch polymere Polycarboxylate, beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate oder Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, die üblicherweise in Kombination mit Zeolith eingesetzt werden, sind in dem erfindungsgemäßen Erzeugnis nicht enthalten, da sie dessen Primär- und Sekundärwaschvermögen nicht verbessern.

Die Mittel sind außerdem im wesentlichen frei von Alkalicarbonaten, dies bedeutet, daß sie nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 4 Gew.-% und mit besonderem Vorteil nicht mehr als 3 Gew.-% an Alkalicarbonaten, insbesondere an Natriumcarbonat, enthalten. In Abhängigkeit von der Rezeptur ist es nicht ausgeschlossen, daß auch ein Gehalt an Alkalicarbonat in dem genannten Bereich zu einer verstärkten Inkrustationsbildung beiträgt. Im Rahmen dieser Erfindung ist deshalb vorgesehen, daß Alkalicarbonat nur in den Mengen zugesetzt werden darf, in denen es nicht zu einer verstärkten Inkrustationsbildung beiträgt.

Bevorzugte Waschmittel enthalten Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat oder persäure Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Geeignete Bleichaktivatoren für diese Peroxybleichmittel sind beispielsweise die mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildenden N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin. Der Gehalt der Mittel an Peroxybleichmittel beträgt vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, eines Bleichaktivators.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel zeichnen sich gegenüber Mitteln des Standes der Technik, die üblicherweise polymere Polycarboxylate und/oder Alkalicarbonate in größeren Mengen enthalten, nicht nur durch eine verringerte Bildung von Faserinkrustationen aus. Überraschenderweise weisen sie auch eine verbesserte Bleichwirkung bzw. eine verbesserte Stabilisierung des Peroxybleichmittels auf, obwohl sie keine üblichen Stabilisatoren wie Phosphonat, Magnesiumsilikat oder weitere Komplexbildner wie die Salze der Nitritotriessigsäure und der Ethylendiamintetraessigsäure enthalten.

Als weitere Bestandteile enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Tenside. Insbesondere kommen als Anionentenside Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Als Tenside vom Sulfonattyp werden beispielsweise  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren oder  $\alpha$ -Sulfofettsäure-disalze eingesetzt. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkoholen oder aus  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten Alkohole kommen in Betracht. Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 20 Mol EO an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide und Alkansulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen Niotensiden aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül, insbesondere dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R-O-(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden liegt im allgemeinen zwischen 5 und 40 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt er 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 25 Gew.-%.

Zu den sonstigen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Mittel bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 20 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze, Lösungsmittel und Wasser. Der Einsatz von Vergrauungsinhibitoren, die üblicherweise in modernen Textilwaschmitteln verwendet werden, ist nicht erforderlich und insbesondere auch nicht bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen

werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Geeignete nichttensidartige und bevorzugt eingesetzte Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische  
5 verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten pulverförmige oder granulare Waschmittel 10 bis 30 Gew.-% Tenside, 30 bis 45 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchen-  
10 gröÙe von 2,0 bis 3,8  $\mu\text{m}$ , 2 bis 10 Gew.-% amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 2,0 bis 2,8 oder einer Mischung aus dem genannten amorphen Natriumsilikat mit kristallinem Schichtsilikat, vorzugsweise  $\beta$ -Natriumdisilikat oder  $\delta$ -Natriumdisilikat, sowie 18 bis 30 Gew.-% Peroxybleichmittel, vorzugsweise Perborat, und 2 bis 8 Gew.-% eines Bleichaktivators, vorzugsweise TAED.

Die erfindungsgemäÙen Waschmittel können in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen,  
15 Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Dabei ist es möglich, die Gerüststoffe Zeolith und festes Alkalisilikat einzeln in an sich üblicher Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel einzuarbeiten.

Die schüttfähigen pulverförmigen oder granularen Präparate bestehen vorzugsweise aus einem trockenen homogenen Gemisch von mindestens 2 Pulverkomponenten, wovon zumindest die erste als sprühgetrocknetes Granulat vorliegt. Es ist durch eine in konventioneller Weise durchgeführte Sprühtrocknung eines  
20 Slurries erhältlich, der zumindest die anionischen Tenside sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside enthält.

Vorzugsweise enthält dieser Slurry zusätzlich wenigstens einen Teil des Zeoliths und/oder des Silikats. Für den Fall, daß der Slurry Zeolith-haltig ist, kann der Slurry einen Teil, aber nicht mehr als 3 Gew.-% und  
25 insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte, fertige Mittel, der amorphen Silikate enthalten. Der Rest der als Pulver oder Granulat vorliegenden amorphen Alkalisilikate wird ebenso wie die gegebenenfalls vorhandenen kristallinen Schichtsilikate, die in granularer Form oder adsorbiert an einen Träger, der beispielsweise aus Natriumsulfat besteht, nachträglich dem Sprühprodukt zugemischt. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, daß der Zeolith-haltige Slurry frei von amorphen Alkalisilikaten ist und diese insgesamt dem sprühgetrockneten Produkt nachträglich zugegeben werden.  
30

Falls der Slurry jedoch keinen Zeolith enthält, so ist es möglich, den gesamten Anteil der amorphen Alkalisilikate in den Slurry einzuarbeiten und sprühtrocknen. Die gegebenenfalls vorhandenen kristallinen Schichtsilikate werden jedoch auch in diesem Fall vorzugsweise nicht sprühgetrocknet, sondern in granularer Form oder an einen Träger adsorbiert nachträglich zugegeben. Der Zeolith wird dann ebenfalls als  
35 Pulver oder vorzugsweise als handelsübliches Compound, beispielsweise als Wessalith<sup>(R)</sup> CS oder Wessalith<sup>(R)</sup> CB (Handelsprodukte der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland) in die Mittel eingearbeitet.

Ebenso ist es möglich, daß ein Zeolith-haltiger und ein Silikat-haltiger Slurry getrennt sprühgetrocknet und im Anschluß daran vermischt werden. Insbesondere ist es jedoch von Vorteil, wenn der Zeolith-haltige  
40 Slurry und der Silikat-haltige Slurry gleichzeitig in einen Sprühturm eingebracht werden.

Bleichmittel wie Perborat werden wie üblich wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit nicht zusammen mit den Bestandteilen der ersten Pulverkomponente sprühgetrocknet, sondern ebenfalls erst nachträglich dem Sprühprodukt zugemischt.

#### 45 Beispiele

Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung hergestellt und getestet. Das Perborat, der Bleichaktivator, das Alkalisilikat sowie Enzymgranulat und Silikonölgranulat wurden dem sprühgetrockneten Produkt aus einem Slurry, der die restlichen Bestandteile enthielt, nachträglich zuge-  
50 mischt. Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen (Miele W 717). Die Waschbedingungen werden in den einzelnen Beispielen genauer angegeben. Die Messung des Weißgrades erfolgte in einem ZeiÙ-Reflektometer bei 460 nm (Ausblendung des Aufheller-Effektes). Hierbei sind Remissionsunterschiede von 2 % und mehr signifikant und direkt vom Verbraucher nachvollziehbar.

Das erfindungsgemäÙe Mittel E und das Vergleichsmittel V besaÙen folgende Zusammensetzung:

55

EP 0 574 436 B1

	E	V
C <sub>12</sub> -Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz	8,0	8,0
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol mit 5 EO	5,5	5,5
5 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäureseife-Natriumsalz	1,5	1,5
Zeolith NaA (wasserfreie AS) mittlere Teilchengröße 4,2 µm	-	24,0
Zeolith NaA (wasserfreie AS) mittlere Teilchengröße 3,3 µm	38,0	-
amorphes Natriumsilikat Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 1:2,0	5,5	-
10 amorphes Natriumsilikat Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> = 1:3,3	-	3,5
Natriumcarbonat (wasserfrei)	-	12,5
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer-Natriumsalz (Sokalan CP5 <sup>(R)</sup> , Handelsprodukt der Firma BASF, Deutschland)	-	3,5
Natriumperborat-Tetrahydrat	25,0	25,0
15 TAED	2,0	2,0
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat	-	0,4
Magnesiumsilikat	-	1,1
Rest (Enzym, Parfüm, Silikonöl, optischer Aufheller, Natriumsulfat, Wasser)	14,5	13,0

20

Beispiel 1: Stabilisierung des Peroxybleichmittels

25 Waschbedingungen : Leitungswasser von 17° d (äquivalent 170 mg CaO/l), Hauptwaschgang bei 25 - 90 °C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90 °C), Flottenverhältnis (kg Wäsche: 1 Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:4, 5maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen; Dosierung des Waschmittels: 146 g.

30 Die Maschinen wurden mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und 0,5 kg Testgewebe besickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscheforschungsanstalt Krefeld), aus veredeltem Baumwollgewebe und aus einem Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baumwolle verwendet.

Anschmutzungen: Fett-/Pigment-Anschmutzungen und bleichbare Anschmutzungen wie Rotwein, Tee, Kakao, Waldbeere

35 Der Versuch wurde dreimal wiederholt. Die angegebenen Remissionswerte spiegeln die Durchschnittswerte über alle Messungen wider.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurden zu der Waschflotte jeweils 5ppm bzw. 10ppm zweiwertige Kupferionen (Cu<sup>2+</sup> in Form von Kupfersulfat) hinzugegeben. Die angegebenen Remissionswerte entsprechen auch hier den Durchschnittswerten über alle Messungen.

40 Aus Tabelle 1 geht hervor, daß in der Versuchsreihe a) (Waschmittel ohne Kupfer-Zugabe) die Mittel E und V vergleichbare Leistungen aufweisen. In der Versuchsreihe b) (Waschmittel und 5ppm Cu<sup>2+</sup>) zeigte das erfindungsgemäße Waschmittel E bei allen Anschmutzungen signifikant bessere Leistungen als V. In der Versuchsreihe c) (Waschmittel und 10ppm Cu<sup>2+</sup>) wurde der Leistungsunterschied zwischen E und V zugunsten von E noch größer.

45

Tabelle 1

Versuchsreihe	% Remission für Waschmittel	
	E	V
a) Waschmittel	73,9	74,4
b) Waschmittel + 5ppm Cu <sup>2+</sup>	68,1	63,3
c) Waschmittel + 10ppm Cu <sup>2+</sup>	53,3	47,7

55

## Beispiel 2: Sekundärwirkungen

Waschbedingungen: Leitungswasser von 23 °d, 3,5 kg saubere Füllwäsche, Dosierung des Waschmittels 146 g, 25 Wäschen; alle weiteren Parameter wie in Beispiel 1.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß sowohl der Aschegehalt (gemessen an Frottiergewebe) als auch die Inkrustation (gemessene Gewichtszunahme an Bleichnesselgewebe) bei dem Vergleichsmittel V höher ausfallen als bei dem erfindungsgemäßen Mittel E.

Tabelle 2

Mittel	% Asche (Frottier)	% Inkrustation (Bleichnessel)
E	1,37	2,54
V	2,82	3,40

Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Remissionsmessung erzielt, wenn statt 5,5 Gew.-% eines amorphen Natriumsilikats mit dem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2,0 ein amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis von 1:2,6, ein kristallines  $\beta$ -Disilikat oder eine Mischung aus 3,5 Gew.-% eines amorphen Natriumsilikats und 2 Gew.-% eines kristallinen  $\delta$ -Disilikats eingesetzt wurden.

## Patentansprüche

- Waschmittel, das Tenside, Zeolith, Alkalisilikat und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 65 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , 1 bis 15 Gew.-% eines festen Alkalisilikats mit der molaren Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2,0 bis 1:3,0, worin M für Natrium und/oder Kalium steht, enthält, mit der Maßgabe, daß das Mittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate, frei von polymeren Polycarboxylaten und im wesentlichen frei von Alkalicarbonaten ist.
- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 45 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths, mit einer mittleren Teilchengröße von 1,8 bis 4,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 2,0 bis 4,0  $\mu\text{m}$ , und 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% an Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  von 1:2,0 bis 1:2,8 enthält.
- Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 12 bis 30 Gew.-% eines Peroxybleichmittels, vorzugsweise in Kombination mit 1 bis 5 Gew.-% eines Aktivators für das Peroxybleichmittel, enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 7 Gew.-% eines kristallinen Schichtsilikats der Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei y eine Zahl von 0 bis 20 ist, enthält und das Verhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat mindestens 5:1 beträgt.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Zeolith und amorphes Alkalisilikat in einem Gewichtsverhältnis von 4:1 bis 10:1 enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es amorphes Alkalisilikat und kristallines Alkalisilikat in einem Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 2:1 und vorzugsweise von 1:1 bis 2:1 enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 4 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-% an Alkalicarbonaten, insbesondere an Natriumcarbonat, enthält mit der Maßgabe, daß das Alkalicarbonat nur in den Mengen zugesetzt wird, in denen es nicht zu einer verstärkten Inkrustationsbildung beiträgt.
- Verfahren zu Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry, der die anionischen Tenside, zumindest einen Teil des Zeoliths, einen Teil, aber nicht mehr als 3 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte, fertige Mittel,

der amorphen Silikate sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside enthält, sprühgetrocknet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolithhaltige Slurry frei von amorphen Alkalisilikaten ist und diese insgesamt zusammen mit den gegebenenfalls vorhandenen kristallinen Schichtsilikaten dem sprühgetrockneten Produkt nachträglich zugegeben werden.
10. Verfahren zu Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry, der die anionischen Tenside, amorphe Alkalisilikate sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside enthält, sprühgetrocknet wird und der Zeolith dem sprühgetrockneten Produkt nachträglich zugegeben wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeolith-haltiger Slurry und ein Silikat-haltiger Slurry gleichzeitig in einen Sprühturm eingebracht werden.

### Claims

1. A detergent containing surfactants, zeolite, alkali metal silicate and optionally a peroxy bleaching agent, characterized in that it contains 30 to 65% by weight of a fine-particle hydrated zeolite having an average particle size of 1 to 5  $\mu\text{m}$ , 1 to 15% by weight of a solid alkali metal silicate of the molar composition  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2.0$  to  $1:3.0$ , where M is sodium and/or potassium, with the proviso that the detergent is free from water-soluble organic complexing agents from the group of substituted phosphonates, free from polymeric polycarboxylates and substantially free from alkali metal carbonates.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 30 to 50% by weight and preferably 32 to 45% by weight of a fine-particle hydrated zeolite having a mean particle size of 1.8 to 4.5  $\mu\text{m}$  and preferably 2.0 to 4.0  $\mu\text{m}$  and 2 to 10% by weight and preferably 3 to 8% by weight sodium silicate with a molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}$  to  $\text{SiO}_2$  of 1:2.0 to 1:2.8.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains 12 to 30% by weight of a peroxy bleaching agent, preferably in combination with 1 to 5% by weight of an activator for the peroxy bleaching agent.
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 2 to 7% by weight of a crystalline layer silicate having the formula  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , where y is a number of 0 to 20, and the ratio of zeolite to crystalline layer silicate is at least 5:1.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains zeolite and amorphous alkali metal silicate in a ratio by weight of 4:1 to 10:1.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it contains amorphous alkali metal silicate and crystalline alkali metal silicate in a ratio by weight of 1:2 to 2:1 and preferably 1:1 to 2:1.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains no more than 4% by weight and preferably no more than 3% by weight alkali metal carbonates, particularly sodium carbonate, with the proviso that the alkali metal carbonate is only added in quantities in which it does not contribute to increased incrustation.
8. A process for the production of the detergent claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that a slurry containing the anionic surfactants, at least part of the zeolite, a part, but no more than 3% by weight and preferably no more than 2% by weight, based on the final detergent as a whole, of the amorphous silicates and optionally nonionic surfactants is spray-dried.
9. A process as claimed in claim 8, characterized in that the zeolite-containing slurry is free from amorphous alkali metal silicates which are subsequently added as a whole to the spray-dried product together with the crystalline layer silicates optionally present.



10. A process for the production of the detergent claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that a slurry containing the anionic surfactants, amorphous silicates and optionally nonionic surfactants is spray-dried and the zeolite is subsequently added to the spray-dried product.

5 11. A process for the production of the detergent claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that a zeolite-containing slurry and a silicate-containing slurry are simultaneously introduced into a spray drying tower.

### Revendications

10

1. Détergent contenant des tensio-actifs, de la zéolithe, du silicate alcalin et éventuellement un agent de blanchiment peroxyde, caractérisé en ce qu'il contient de 30 à 65 % en poids d'une zéolithe hydratée à fines particules d'une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ , de 1 à 15 % en poids d'un silicate alcalin solide dans un rapport molaire  $\text{M}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:2,0 à 1:3,0, M désignant du sodium et/ou

15

du potassium, dans la mesure où le produit est dépourvu d'agents complexants organiques hydrosolubles du groupe des phosphonates substitués dépourvus de polycarboxylates polymères et généralement dépourvus de carbonates alcalins.

20

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 30 à 50 % en poids, de préférence entre 32 et 45 % en poids d'une zéolithe hydratée à fines particules d'une granulométrie moyenne comprise entre 1,8 et 4,5  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 2,0 et 4,0  $\mu\text{m}$ , et de 2 à 10 % en poids, de préférence de 3 à 8 % en poids de silicate de sodium de rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:2,0 à 1:2,8.

25

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient de 12 à 30 % en poids d'un agent de blanchiment peroxyde, de préférence combiné à 1 à 5 % en poids d'un activateur pour l'agent de blanchiment peroxyde.

30

4. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de 2 à 7 % en poids d'un silicate stratiforme cristallin de la formule  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  dans laquelle y désigne un nombre de 0 à 20, le rapport entre la zéolithe et le silicate stratiforme cristallin étant d'au moins 5:1.

35

5. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de la zéolithe et du silicate alcalin amorphe dans un rapport pondéral de 4:1 à 10:1.

40

6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient du silicate alcalin amorphe et du silicate alcalin cristallin dans un rapport pondéral de 1:2 à 2:1 et de préférence de 1:1 à 2:1.

45

7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il ne contient pas plus de 4 % en poids et de préférence pas plus de 3 % en poids de carbonates alcalins, en particulier de carbonate de sodium, dans la mesure où le carbonate alcalin n'est ajouté que dans des quantités qui ne contribuent pas à la formation accrue des incrustations.

50

8. Procédé de préparation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une suspension contenant les agents de tensio-actifs anioniques, au moins une partie de la zéolithe, une partie, mais pas plus de 3 % en poids, de préférence pas plus de 2 % en poids par rapport à l'ensemble du produit fini, des silicates amorphes ainsi qu'éventuellement des tensio-actifs non ioniques, est séchée par pulvérisation.

55

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la suspension contenant la zéolithe est dépourvue de silicates alcalins amorphes, ceux-ci étant ajoutés ultérieurement au produit séché par pulvérisation conjointement avec les silicates stratiformes cristallins éventuellement présents.

10. Procédé de préparation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une suspension qui contient les tensio-actifs anioniques, les silicates alcalins amorphes ainsi qu'éventuellement les tensioactifs non ioniques, est séchée par pulvérisation, la zéolithe étant ajoutée ultérieurement au produit de séchage par pulvérisation.

**EP 0 574 436 B1**

- 11.** Procédé de préparation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'une suspension contenant de la zéolithe et une suspension contenant du silicate sont introduites simultanément dans un séchoir à pulvérisation.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55