



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 11 D 3/36  
C 11 D 11/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**626 397**

21 Gesuchsnummer: 773/77

73 Inhaber:  
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

22 Anmeldungsdatum: 21.01.1977

30 Priorität(en): 23.01.1976 GB 2670/76

72 Erfinder:  
Malcolm Nigel Alan Carter,  
Bromborough/Merseyside (GB)  
Peter Robert Garrett, Northop/Clwyd/Wales  
(GB)

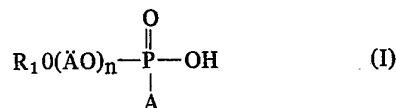
24 Patent erteilt: 13.11.1981

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 13.11.1981

74 Vertreter:  
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

**54 Waschmittel und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Die neuen Waschmittel enthalten anionische, nicht-ionische, amphotere oder zwitterionische, waschaktive Verbindungen und ein Mittel zur Schaumsteuerung. Dieses Mittel ist ein unlösliches, mehrwertiges Salz eines Phosphorsäureesters der Formel (I)



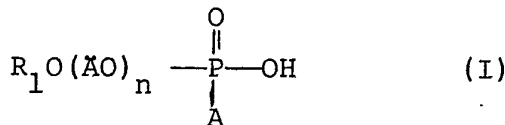
ÄO, A, R<sub>1</sub> und n sind im Patentanspruch 1 definiert.

Das Mittel liegt zu 0,05 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Waschmittel, vor.

Das unlösliche Salz ist z.B. ein Calciumsalz.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Waschmittel mit einer anionischen, nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen, waschaktiven Verbindung und einem Mittel zur Schaumsteuerung, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,05 bis 20 Gewichtsprozent eines unlöslichen, mehrwertigen Salzes eines Phosphorsäureesters der Formel (I)



worin  $\ddot{A}O$  Äthoxy, A -OH oder  $R_2 O (\ddot{A}O)_m$ -,  $R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder verschieden sind, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, m und n, die gleich oder verschieden sind, Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten, als Mittel zur Schaumsteuerung enthält.

2. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das unlösliche Salz ein Calciumsalz ist.

3. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Salz eines Phosphorsäureesters der Formel (I) enthält, worin A -OH ist.

4. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Salz eines Phosphorsäureesters der Formel (I) enthält, worin  $R_1$  und  $R_2$  geradkettige Kohlenwasserstoffgruppen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkylgruppen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sind.

5. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Salz eines Phosphorsäureesters der Formel (I), worin n und m 0 sind, enthält.

6. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 5 Gewichtsprozent des unlöslichen Phosphorsäureestersalzes enthält.

7. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, eines flüssigen Kohlenwasserstoffs oder eines festen Kohlenwasserstoffs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 20 bis 120 °C, vorzugsweise ein Mineralöl oder ein Wachs mineralischen Ursprungs mit einem Schmelzpunkt zwischen 20 und 90 °C, enthält.

8. Waschmittel gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des unlöslichen Phosphorsäureestersalzes zum Kohlenwasserstoff 1:20 bis 10:1 Gewichtsteile beträgt.

9. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das unlösliche Phosphorsäureestersalz und der Kohlenwasserstoff im Mittel in praktisch homogenem Gemisch vorliegen.

10. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 5 bis 50 Gewichtsprozent eines anionischen Detergens enthält.

11. Waschmittel gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 5 bis 80 Gewichtsprozent eines organischen oder anorganischen Builders enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein praktisch homogenes Gemisch eines unlöslichen, mehrwertigen Salzes eines Phosphorsäureesters der Formel (I) und eines flüssigen Kohlenwasserstoffs oder eines festen Kohlenwasserstoffs mit einer Schmelztemperatur von 20 bis 120 °C, wobei das Verhältnis des unlöslichen Phosphorsäureestersalzes zum Kohlenwasserstoff zwischen 1:20 und 10:1 Gewichtsteilen liegt, mit einer anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren waschaktiven Verbindung vermischt wird und das erhaltene Waschmittel 0,05 bis 20 Gewichtsprozent des unlöslichen Phosphorsäureestersalzes enthält.

13. Verfahren gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das praktisch homogene Gemisch auf ein Wasch-

mittelpulver mit der waschaktiven Verbindung gesprüht wird.

14. Verfahren gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das praktisch homogene Gemisch granuliert und dann in Granulatform mit einem Waschmittelgrundpulver mit der waschaktiven Verbindung vermischt wird.

15. Waschmittelzusatz zur Durchführung des Verfahrens gemäss Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass er in praktisch homogener Mischung ein unlösliches mehrwertiges Salz eines Phosphorsäureesters der Formel (I) und einen flüssigen Kohlenwasserstoff oder einen festen Kohlenwasserstoff mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 120 °C enthält, wobei das Gewichtsverhältnis des unlöslichen Phosphorsäureestersalzes zum Kohlenwasserstoff zwischen 1:20 und 10:1 liegt.

Die Erfindung bezieht sich auf Waschmittel, insbesondere solche zum Waschen von Textilien, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Für Waschmittel im allgemeinen ist es ein wichtiges Erfordernis, dass sie geeignete Schaum- und Laugeneigenschaften in Abhängigkeit von den besonderen, von solchen Mitteln erwarteten Einsatzbedingungen entwickeln. Einige Waschmittel, insbesondere solche, die für das Waschen mit Hand bei verhältnismässig niedrigeren Temperaturen verwendet werden sollen, sollten im allgemeinen in der Lage sein, bei solchen Temperaturen einen reichen Schaum zu bilden. Waschmittel zur Verwendung in vielen automatischen Waschmaschinen sollten dagegen allgemein gesprochen recht geringe Schäumeigenschaften besitzen, da überstarkes Schäumen sonst ein Überlaufen der Maschinen verursachen kann. Das Schäumen vollständig zu unterdrücken, ist aber im allgemeinen nicht zu wünschen, da der Verbraucher häufig Leistung und Dosierung an der Schaumhöhe bemisst.

Zahlreiche Methoden zur Schaumsteuerung bei Waschmitteln, insbesondere Waschmitteln für das Waschen von Textilien, sind bislang vorgeschlagen worden. Das vielleicht gebräuchlichste System in der derzeitigen Praxis ist die Verwendung spezieller, sogenannter ternärer waschaktiver Mischsysteme, die am gebräuchlichsten ein synthetisches anionisches Detergens, ein nichtionisches Detergens und eine Seife, insbesondere eine Seife einer langkettigen Fettsäure, d. h. etwa  $C_{18}$ - $C_{24}$ , enthält. Diese Systeme führen oft nicht zur idealen Schäumkraft, die wünschenswert wäre, sie können beispielsweise dazu neigen, das Schäumen bei niedrigeren anstatt bei hohen Temperaturen zu unterdrücken, und sie sind verhältnismässig teuer. Zudem kann die Herstellung solcher Mittel un bequem sein, da sie von anderen Arten von Waschmitteln völlig getrennt hergestellt werden müssen. Es wäre eindeutig vorzuziehen, ein wirksames und wirtschaftliches System zur Schaumsteuerung für Waschmittel zu haben, das sehr einfach durch Zusatz zu Standard-Waschmittelgrundzusammensetzungen verwendet werden könnte, um sonst stark schäumende Mittel in kontrolliert schwach schäumende Mittel umzuwandeln.

Es ist vorgeschlagen worden, verschiedene schaumsteuernde Zusätze in Waschmitteln zu verwenden, aber keiner dieser vorgeschlagenen Zusätze ist bislang voll akzeptiert worden. So sind z. B. Silikone ziemlich teuer, und es kann schwierig sein, sie so in Waschmittel einzuarbeiten, dass die vollen schaumsteuernden Eigenschaften erhalten bleiben.

Alternativ wurden Alkylphosphorsäuren und ihre Alkalimethylsalze zur Verwendung als schaumsteuernde Mittel vorgeschlagen, sie neigen aber leicht zu unterschiedlichem Verhalten in Abhängigkeit von den Einsatzbedingungen und sind mit stark schäumenden, waschaktiven Verbindungen, wie z. B. Alkylbenzolsulfonat oder Alkylsulfonaten, verhältnismässig unwirksam, ausgenommen bei unpraktischen oder unwirtschaftlichen Mengen.

Das erfindungsgemässe Waschmittel mit einer anionischen, nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen waschakti-

ven Verbindung und einem Mittel zur Schaumsteuerung ist im vorangehenden Patentanspruch 1 charakterisiert.

In der Praxis sind die Verbindungen gewöhnlich Gemische von Mono- und Dialkylphosphorsäureestern mit einem Bereich von Alkylkettenlängen. Üblicherweise werden überwiegend Monoalkylphosphorsäureester durch Phosphorylierung von Alkoholen oder äthoxilierten Alkoholen, wenn  $m$  oder  $n$  1 bis 6 ist, unter Verwendung von Polyphosphorsäure hergestellt. Andererseits kann die Phosphorylierung mit Phosphorpentoxid erfolgen, in diesem Falle entstehen die gemischten Mono- und Dialkylphosphorsäureester. Unter optimalen Reaktionsbedingungen können nur geringe Mengen nichtumgesetzter Materialien oder Nebenprodukte in vorteilhafter Weise direkt zur Herstellung der Waschmittel eingesetzt werden.

Die substituierten Phosphorsäuren der obigen Formel (I) werden, wie schon bemerkt, in unlöslicher Salzform eingesetzt, d. h. entweder als Teilsalz oder bevorzugt als Vollsatz mit einem mehrwertigen Kation, das vorzugsweise Calcium ist, wengleich Aluminium-, Barium-, Zink-, Magnesium- oder Strontiumsalze alternativ verwendet werden können. Gewünschtenfalls können auch Gemische der unlöslichen Salze des Phosphorsäureesters mit dem freien Ester oder anderen löslichen Salzen, z. B. Alkalimetallsalzen, verwendet werden. Die unlöslichen Salze der Phosphorsäureester müssen in den Waschmittelsystemen nicht vollständig unlöslich sein, sie sollten aber hinreichend unlöslich sein, so dass während der Verwendung in den Waschmittelsystemen ungelöstes festes Salz vorliegt.

Die erfindungsgemässen Waschmittel enthalten ein oder mehrere Tenside (Detergentien), die anionisch (Seife oder Nicht-Seife), nichtionisch, zwitterionisch oder amphoter sein können. Viele geeignete Tenside sind im Handel erhältlich und in der Literatur ausführlich beschrieben, z. B. in «Surface Active Agents and Detergents», Bände I und II, Schwartz, Perry & Berch.

Speziell bevorzugte Detergentien, die zu nennen sind, sind synthetische anionische Detergentien, die gewöhnlich wasserlösliche Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten mit etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen sind, wobei die Bezeichnung Alkyl auch den Alkylteil höherer Acylreste einschliessen soll. Beispiele für geeignete synthetische anionische Detergentien sind Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, die durch Sulfatieren der höheren ( $C_8$ - $C_{18}$ ) Alkohole, erhalten durch Reduktion der Talg- oder Kokosnussölglyceride, erhalten wurden; Natrium- und Kaliumalkyl( $C_9$ - $C_{20}$ )benzolsulfonate, insbesondere Natrium-*lin*-*sec*-alkyl( $C_{10}$ - $C_{15}$ )benzolsulfonate; Natrium-alkylglyceryläthersulfate, insbesondere solche Äther der höheren Alkohole, die sich von Talg- oder Kokosnussöl ableiten, und synthetischer Alkohole, die sich von Erdöl ableiten; Natrium-Kokosnussölfettsäure-monoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- und Kaliumsalze von Schwefelsäureestern von Reaktionsprodukten höherer ( $C_9$ - $C_{18}$ ) Fettalkohole mit Äthylenoxid, insbesondere Äthylenoxid; die Reaktionsprodukte von Fettsäuren, wie z. B. mit Isethionsäure veresterter Kokosnussfettsäuren, neutralisiert mit Natriumhydroxid; Natrium- und Kaliumsalze von Fettsäureamiden von Methyltaurin; Alkanmonosulfonate, wie z. B. solche, wie sie sich durch Umsetzen von  $\alpha$ -Olefinen ( $C_8$ - $C_{20}$ ) mit Natriumbisulfit oder durch Umsetzen von Paraffinen mit  $SO_2$  und  $Cl_2$  und anschliessende Hydrolyse mit einer Base zu einem statischen Sulfonat ergeben; und Olefinsulfonate, eine Bezeichnung, die verwendet wird, um das durch Umsetzen von Olefinen, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen, mit  $SO_3$  und anschliessendes Neutralisieren und Hydrolysieren des Reaktionsprodukts hergestellte Material zu beschreiben.

Gewünschtenfalls können nichtionische waschaktive Verbindungen alternativ oder zusätzlich verwendet werden. Beispiele nichtionischer waschaktiver Verbindungen umfassen die

Reaktionsprodukte von Alkyläthylenoxiden, gewöhnlich Äthylenoxid, mit Alkyl( $C_6$ - $C_{22}$ )-phenolen, im allgemeinen 5 bis 25 ÄO, d. h. 5 bis 25 Einheiten Äthylenoxid pro Molekül; die Kondensationsprodukte aliphatischer ( $C_3$ - $C_{18}$ ) primärer oder sekundärer Alkohole mit Äthylenoxid, gewöhnlich 6 bis 30 ÄO; und Produkte, die durch Kondensation von Äthylenoxid mit den Reaktionsprodukten von Propylenoxid und Äthylendiamin hergestellt wurden. Andere sogenannte nichtionische waschaktive Verbindungen umfassen langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfoxide, die geeignete semipolare Verbindungen sind.

Gemische waschaktiver Verbindungen, z. B. Gemische anionischer oder Gemische anionischer und nichtionischer Verbindungen, können, wenn gewünscht, in den Waschmitteln verwendet werden.

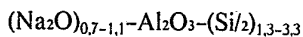
Amphotere oder zwitterionische Verbindungen, z. B. Sulfofetaine, können auch in den erfindungsgemässen Mitteln verwendet werden, dies ist aber wegen der verhältnismässig hohen Kosten normalerweise nicht erwünscht. Werden amphotere oder zwitterionische waschaktive Verbindungen verwendet, dann im allgemeinen in geringen Mengen in den Mitteln, auf der Grundlage der wesentlich häufiger verwendeten anionischen und/oder nichtionischen Detergentien, z. B. Gemische nichtionischer Verbindungen und Sulfofetaine. Ebenso können geringe Mengen kationischer Verbindungen verwendet werden, aber nur in Verbindung mit grösseren Mengen anderer Detergentien.

Die Menge der verwendeten Detergentienverbindung(en) kann in weiten Grenzen variiert werden, von einer Minimalmenge von etwa 1 bis maximal etwa 90 Gewichtsprozent, in Abhängigkeit von der Art des jeweiligen Detergens. Im Falle der bevorzugten Waschmittel zum Waschen von Textilien jedoch liegt die Menge der Detergentien im allgemeinen im Bereich von etwa 5 bis etwa 50, bevorzugt etwa 7 bis etwa 20 Gewichtsprozent.

Bevorzugt ist in den erfindungsgemässen Waschmitteln auch ein Waschmittelverstärker oder Builder enthalten, insbesondere in solchen Mitteln, die für das Wäschewaschen geeignet sind. Die Builder wirken in der Weise, dass sie die Calciumionenkonzentration in Waschlaugen senken, gewöhnlich entweder durch Sequestrieren der in hartem Wasser vorhandenen Ionen oder durch Bildung unlöslicher Salze mit den Calcium- und/oder Magnesiumionen. Verschiedene geeignete Builder sind gut bekannt und im Handel erhältlich, während viele andere in der Literatur beschrieben wurden, insbesondere in Patentschriften der jüngsten Zeit zum Ersatz für die herkömmlichen kondensierten Phosphatbuilder, wie z. B. Natriumtripolyphosphat und Natriumpyrophosphat. Andere beispielsweise zu nennende Builder sind Alkalimetallcarbonate und -Orthophosphate, insbesondere Natriumcarbonat und Trinatriumorthophosphat, Alkalimetallpolyphosphonate, z. B. Natrium-*äth*-1,1-dihydroxy-1,1-diphosphonat, Alkalimetall-amincarboxylate, z. B. Natrium-nitilotriacetat und Natrium-*äth*ylendiamintetraacetat, Alkalimetall-*äth*er-carboxylate, wie z. B. Natrium-oxydiacetat, Natrium-carboxymethylloxysuccinat, Natrium-carboxymethylloxymalonat und deren Homogene, Alkalimetallzitate, Alkalimetallmellitate und Salze polymerer Carbonsäuren, wie z. B. Natriumpolymaleat, -copoly-*äth*ylenmaleat, -polyitaconat und -polyacrylat. Wird Natriumcarbonat als Builder verwendet, ist es vorteilhaft, etwas Calciumcarbonat mit einer Oberfläche von wenigstens  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , wie in der GB-PS 1 437 950 beschrieben, zugegeben zu haben.

Eine andere Art von Waschmittelverstärkern oder Buildern, die eingesetzt werden kann, entweder allein oder im Gemisch mit anderen Buildern, ist ein Kationenaustauschermaterial, insbesondere ein Natrium-aluminosilikat, wie z. B. in der GB-PS 1 429 143 oder in der NL-Patentanmeldung 7403381 beschrieben. Bevorzugte Materialien dieser Art haben die

Formel



und können amorph oder kristallin sein und etwas gebundenes Wasser, gewöhnlich in einer Menge von etwa 10–30%, in Abhängigkeit von den angewandten Trocknungsbedingungen, haben. Solche Natrium-aluminosilikatmaterialien sollten natürlich sehr fein zerteilt sein, um eine Abscheidung auf den Textilien während des Waschvorgangs auf ein Minimum zu senken.

Die Menge an eingesetztem Builder liegt normalerweise zwischen etwa 5 und etwa 80 Gewichtsprozent des Mittels, bevorzugt zwischen etwa 10 und etwa 60%, und das Gewichtsverhältnis der Builder zu den verwendeten waschaktiven Verbindungen beträgt im allgemeinen etwa 10:1 bis etwa 1:5 Gewichtsteile.

Die schaumsteuernden Eigenschaften gemäss der Erfindung sind besonders wohltuend bei zusammengesetzten Textilwaschmitteln auf der Grundlage anionischer Detergentien, die sonst zu starkem Schäumen mit schwierigen Problemen der Schaumsteuerung neigen.

Es ist wichtig, das unlösliche Salz der Phosphorsäureester im Waschmittel in vorgeformtem Zustand zu haben, entweder durch Zusammenmischen des unlöslichen Salzes mit anderen Waschmittelbestandteilen zur Bildung des Endprodukts oder durch Ausfällen des unlöslichen Salzes bei der tatsächlichen Herstellung des Waschmittels selbst, z. B. in einem Verfahren zur Herstellung der Waschmittelaufschlammung. Eine bevorzugte Methode zum Einbringen des unlöslichen Salzes des Phosphorsäureesters in ein Waschmittel besteht darin, das Salz in einem flüssigen oder geschmolzenen Waschmittelbestandteil, wie z. B. einer nichtionischen Detergensverbindung, zu dispergieren und das erhaltene Gemisch dem Mittel zuzusetzen, z. B. durch Aufsprühen auf ein Waschmittel in Pulverform oder auf ein festes Trägermaterial, wie z. B. Natriumperborat-Mono- oder Tetrahydrat und dies dann mit einem Waschmittelgrundpulver zu vermischen. Alternativ kann ein Gemisch eines unlöslichen Salzes des Phosphorsäureesters und einer nichtionischen Detergensverbindung mit einer Detergentienaufschlammung unmittelbar vor dem Sprühtrocknen zusammengemischt werden, wobei diese Methode leicht das allgemeine Problem der Abscheidung nichtionischer Verbindungen in der Aufschlammung behebt. Welches Verfahren auch verwendet wird, das unlösliche Salz des Phosphorsäureesters sollte im Produkt in fein zerteilter Form und leicht dispergierbar in der verwendeten Waschlauge vorliegen. Bevorzugt ist eine durchschnittliche Teilchengrösse von etwa 0,1–25 µm bei einer maximalen Teilchengrösse von nicht mehr als 50 µm, wenngleich es auch möglich ist, anfangs grössere Teilchen des vorgelegten Salzes einzusetzen, vorausgesetzt, sie werden während der Bearbeitung gebrochen.

Bevorzugt wird das unlösliche Salz des Phosphorsäureesters in ein Waschmittel in Verbindung mit einem festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffmaterial eingebracht, das einen vorteilhaften Einfluss auf die Eigenschaften der Schaumsteuerung der Waschmittel ausübt. Die Kohlenwasserstoffe üben für sich alleine keine angemessenen Schaumsteuereigenschaften bei den verhältnismässig geringen Gehalten, wie sie gewöhnlich zum Einsatz gelangen, aus, sie scheinen aber mit den unlöslichen Salzen der Phosphorsäureester synergistisch zu wirken, um bei geringeren Gehalten der Salze, als sie sonst erforderlich wären, zu verbesserter Schaumsteuerung zu führen. Zudem verändert die Gegenwart der Kohlenwasserstoffe das Schaumprofil während dem Gebrauch, was von den speziell verwendeten Kohlenwasserstoffen und den Methoden des Einbringens in die Mittel abhängt, was gewöhnlich zu verstärkter Schaumsteuerung bei höheren Waschttemperaturen führt.

Beispiele für geeignete flüssige Kohlenwasserstoffe sind

mineralische, pflanzliche oder tierische Öle, von denen farblose Mineralöle bevorzugt werden. Mineralische Leicht- oder Schweröle oder deren Gemische können eingesetzt werden, natürlich muss aber jeder verwendete Kohlenwasserstoff bei den Waschttemperaturen für Textilien geringe Flüchtigkeit aufweisen. Andere Öle, die, wenn gewünscht, verwendet werden könnten, sind pflanzliche Öle, wie z. B. Sesamöl, Baumwollsaamenöl, Maisöl, Süssmandelöl, Olivenöl, Weizenkeimöl, Reiskleieöl oder Erdnussöl, oder tierische Öle, wie z. B. Lanolin, Rinderklauenöl, Knochenöl, Spermiöl oder Fischleberöl. Keines dieser verwendeten Öle sollte natürlich stark gefärbt sein, stark riechen oder sonstwie zur Verwendung in einem Waschmittel unannehmbar sein.

Geeignete feste Kohlenwasserstoffe sind Wachse, die wasserunlösliche Stoffe künstlichen, mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs darstellen und in den Detergenslösungen dispergierbar sind. Die Wachse sollten normalerweise bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und etwa 120 °C, bevorzugt bei nicht über 90 °C und insbesondere bei etwa 30 bis 70 °C schmelzen, d. h. tiefer als die maximal beabsichtigten Waschttemperaturen für die Waschmittel. Werden Wachse mit Schmelzpunkten über der maximal beabsichtigten Waschttemperaturen eingesetzt, sollten sie in der Waschlauge durch geeignete Einarbeitung in die Ausgangswaschmittel angemessen dispergiert sein.

Die bevorzugten Wachse sind mineralischen Ursprungs, insbesondere solche, die sich von Erdöl ableiten, einschliesslich mikrokristalliner und oxydierter mikrokristalliner Petrolwaxse, raffinierte Naturvaseline («Vaseline») und Paraffinwaxse. Die Vaseline ist ein halbfestes Wachs, gewöhnlich mit einem Schmelzpunkt von etwa 30 bis 40 °C, wird hier aber der Einfachheit halber mit anderen festen Wachsen zusammengefasst. Synthesewachse, wie z. B. Fischer-Tropsch- und oxydierte Fischer-Tropsch-Wachse, oder Montanwaxse, oder natürliche Wachse, wie z. B. Bienenwachs, Candelilla- und Carnaubawachse können, wenn gewünscht, verwendet werden. Jedes dieser beschriebenen Wachse kann allein oder im Gemisch mit anderen Wachsen oder mit anderen Kohlenwasserstoffölen, wie oben beschrieben, verwendet werden. Die Wachse sollten in der Waschlauge leicht dispergierbar, darin aber nicht löslich sein, und sie sollten vorzugsweise nicht sehr hohe Verseifungszahlen haben, z. B. nicht über etwa 100. Vorteilhaft ist es, in den Mitteln Emulatoren oder Stabilisatoren für die Wachse zu haben.

Die unlöslichen Salze der Phosphorsäureester und die verwendeten Kohlenwasserstoffe können den Waschmitteln getrennt zugesetzt werden, entweder den Endprodukten oder während ihrer Bearbeitung, beispielsweise durch Zusatz in einer Aufschlammung vor dem Sprühtrocknen, bevorzugt werden sie aber zusammen in praktisch homogenem Gemisch zugesetzt. Werden flüssige Kohlenwasserstoffe verwendet, wird das Zusatzgemisch am bequemsten auf pulverisierte Waschmittel gesprüht. Ist der Kohlenwasserstoff fest, wird das Zusatzgemisch bevorzugt auch in geschmolzener Form auf die Waschmittel gesprüht, es kann aber auch in Teilchenform zum Vermischen mit pulverisierten Waschmitteln hergestellt werden. Die Waschmittelzusätze können leicht granuliert werden, z. B. durch Strangpressverfahren zur Bildung von nudelartigen Bändern, oder durch Mischtechniken, z. B. in Pfannengranulatoren. Die Granulatbildung kann auch durch Zusatz von Füllstoffen unterstützt werden, die vorzugsweise ebenfalls Wascheigenschaften haben, z. B. Natriumcarbonat, Natriumperborat-Mono- oder Tetrahydrat oder Natriumtripolyphosphat.

Eine Form der Erfindung liegt in der Bereitstellung dieser Waschmittelzusätze selbst, die ein unlösliches Salz eines Alkylphosphorsäureesters der obigen Formel (I) zusammen mit einem festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffmaterial in praktisch homogenem Gemisch umfassen, und in Verfahren zur

Herstellung von Waschmitteln unter Verwendung dieser Zusätze. Diese Waschmittelzusätze können in für andere Zwecke als für das Waschen von Textilien bestimmten Waschmitteln verwendet werden, z. B. in Geschirrspülmitteln oder für andere Zwecke, wo eine Unterdrückung des Schäumens erwünscht ist.

Der Anteil des unlöslichen Salzes des Phosphorsäureesters zum Kohlenwasserstoff in den die Schaumbildung steuernden Waschmittelzusätzen kann in breitem Bereich von etwa 1:250 bis etwa 10:1 Gewichtsteilen, bevorzugt zwischen etwa 1:20 und etwa 10:1 Gewichtsteilen und insbesondere bevorzugt zwischen etwa 1:10 und etwa 1:1 Gewichtsteilen variiert werden. Die Kohlenwasserstoffmenge sollte normalerweise zwischen etwa 0,05 und etwa 20, bevorzugt zwischen etwa 0,5 und etwa 5 Gewichtsprozent des Mittels liegen. Die Gesamtmenge des unlöslichen Salzes des Phosphorsäureesters und des Kohlenwasserstoffs beträgt im allgemeinen zwischen etwa 0,2 und etwa 20, bevorzugt zwischen etwa 0,5 und etwa 10 Gewichtsprozent des Mittels.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können jede der üblichen physikalischen Formen haben, vorzugsweise als feste Mittel, z. B. als Pulver, Granula, Flocken, Bänder, Nudeln oder Tabletten, oder sie können in flüssiger oder Pastenform vorliegen. Die Waschmittel können auch nach irgendeinem der herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln hergestellt werden, insbesondere nach der Technik der Herstellung einer Aufschlämmung oder eines Breis und Sprühtrocknens im Falle der bevorzugten pulverförmigen Waschmittel.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können auch die gegebenenfalls herkömmlich eingesetzten Zusätze in den in Waschmitteln üblicherweise angewandten Mengen enthalten. Beispiele für diese Zusätze sind Pulverfließhilfsmittel, wie z. B. fein zerteilte Siliciumdioxide und Aluminosilikate, andere schaumsteuernde Mittel, das Wiederaufziehen verhindernde Mittel, wie z. B. Natriumcarboxymethylzellulose, Sauerstoff freisetzende Bleichmittel, wie z. B. Natriumperborat und Natriumpercarbonat, Persäure-Bleichvorstufen, wie z. B. Tetraacetyläthylendiamin, Chlor freisetzende Bleichmittel, wie z. B. Trichlorisocyanursäure und Alkalimetallsalze von Dichlorisocyanursäure, Textilweichmacher, wie z. B. Tone des Smectit- und Illit-Typs, der Veraschung entgegenwirkende Hilfsmittel, Stärken, Aufschlämmungsstabilisatoren, wie z. B. Copolyäthylmaleinsäureanhydrid und Copolyvinylmethyläther-maleinsäureanhydrid, die gewöhnlich in Salzform vorliegen, anorganische Salze, wie z. B. Natriumsilikate und Natriumsulfate, und gewöhnlich in sehr kleinen Mengen vorhanden Fluoreszenzmittel, Parfums, Enzyme, wie z. B. Proteasen und Amylasen, keimtötende Mittel und Farbstoffe. Dispergierhilfsmittel und Emulgatoren können auch, wenn gewünscht, vorhanden sein, um das Dispergieren der unlöslichen Alkylphosphorsäuresalze in den Waschlösungen zu erleichtern, oder in den Kohlenwasserstoffen, um die gesonderten Waschmittelzusätze zu bilden. Die Waschmittel haben gewöhnlich einen alkalischen pH-Wert, im allgemeinen im Bereich von pH 9-11, was durch die Gegenwart von Alkalisalzen, insbesondere Natriumsilikaten, wie z. B. Meta-, neutralen oder Alkalisilikaten, bevorzugt bei Gehalten von bis zu etwa 15 Gewichtsprozent, erzielt wird.

Weitere Vorteile, Merkmale und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den folgenden Beispielen, in denen Teile und Prozentsätze auf das Gewicht bezogen sind, sofern nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

Eine wässrige Waschmittellösung wurde mit einer Konzentration von 5 g/l des folgenden Waschmittels hergestellt:

Bestandteil	%
Natrium-alkylbenzolsulfonat	17,4
Natrium-tripolyphosphat	40,9
5 basisches Natriumsilikat	10,1
Natriumsulfat	18,9
Natrium-carboxymethylzellulose	0,7
Wasser und Minderbestandteile	12,0

Die wässrige Lösung hatte einen pH-Wert von 9,7 bis 20 °C. Die Wirkung von Antischaumsystemen auf die Schäumeigenschaften der wie oben beschriebenen hergestellten wässrigen Lösung wurde nach einem Standardtestverfahren bestimmt, bei dem 50 ml der wässrigen Lösung für eine gegebene Zeit bei 15 86 °C in einem Messzylinder geschüttelt wurden und die Schaumhöhe dann gemessen wurde. Die Tests wurden sowohl unter Verwendung weichen (entmineralisierten) Wassers als von Wasser von 50 °H (französisch) ( $5 \times 10^{-3}$  Mol  $\text{Ca}^{2+}$ ) zur Herstellung der Waschmittellösungen und mit den Antischaumsystemen zu 0,06 g/50 ml der wässrigen Lösungen durchgeführt.

Die Ergebnisse waren wie folgt:

Tabelle I

Antischaumsystem	Schaum + Flüssigkeit-Gesamtvolumen			
	weiches Wasser		hartes Wasser	
	anfangs	nach 1h	anfangs	nach 1h
25 Antischaum A <sup>1</sup>	110	130	110	130
30 ohne	>250 <sup>2</sup>	>250 <sup>2</sup>	>250 <sup>2</sup>	>250 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> 20 Teile Calciumalkylphosphat, hergestellt durch Neutralisieren eines sauren überwiegend C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylphosphats, dispergiert in 80 Teilen klaren flüssigen Nujolparaffins.

<sup>2</sup> Das Gesamtvolumen von Schaum und Flüssigkeit war auf diesen Wert durch die verwendete Apparatur begrenzt.

Diese Ergebnisse zeigen sehr gute Schaumsteuerung bei der für den Test angewandten hohen Temperatur. Bemerkenswert ist insbesondere, dass gute Schaumsteuerung sowohl in weichem als auch in hartem Wasser erzielt wird, während die Verwendung der sauren Alkylphosphorsäure als solcher oder in Form des löslichen Alkalimetallsalzes in weichem Wasser weitgehend unwirksam ist. Ähnlich gute Ergebnisse wie für das obige Antischaumsystem A wurden für ein Antischaumsystem B erzielt, in dem die 20 Teile Calciumalkylphosphat durch ein Gemisch von 10 Teilen des zum Calciumsalz neutralisierten Monoalkylphosphats und 10 Teilen des sauren Monoalkylphosphats selbst ersetzt waren, oder wenn das Calciumalkylphosphat im Antischaumsystem A durch 20 Teile Calcium-monostearylphosphat oder Strontium-monostearylphosphat ersetzt waren.

Die Wirksamkeit des Antischaumsystems B in einem praktischen Waschsystem wurde in einem Test in einer automatischen Waschmaschine (Miele 429) unter Verwendung von weichem Wasser mit 80,8 g der obigen Waschmittelzusammensetzung, 19,2 g Natriumperborat und 5 g des Antischaumsystems B im Hauptwaschvorgang beurteilt. Der in der Waschmaschine erzeugte Schaum hielt sich innerhalb annehmbarer Grenzen bei einem Maximum freien Raums über der Waschflüssigkeit in der Maschine von etwa 20% bis zum Ende des Waschzyklus. Wurde das Testverfahren jedoch wiederholt, mit der Ausnahme, dass in dem verwendeten Antischaumsystem das Alkylphosphat vollständig in saurer Form anstatt in Form des Calciumsalzes verwendet wurde, trat beim Waschen übermässige Schaumbildung auf und ein Übersäumen begann etwa 3,5 min nach dem Beginn des Waschzyklus, und der Test musste abgebrochen werden.

Beispiele 2 bis 4

In einem modifizierten dynamischen Ross-Miles-Schaummesser wurde eine Testreihe durchgeführt, in dem eine Lösung von 8 g Waschgrundmittel, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 0,625 g der Schaumbildung entgegenwirkenden Zusatzen in

2500 ml Wasser verschiedener Härtegrade versetzt wurde. Die Lösung wurde dann unter Standardbedingungen bewegt und das Volumen des gebildeten Schaums beobachtet, wobei mit zwei der Schaumbildung entgegenwirkenden Vergleichszusätzen C und D folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Tabelle II

Beispiel	Antischaumzusatz	Schaumhöhe in cm		
		0 °H	6 °H	24 °H
2	Calcium-alkylphosphat <sup>1</sup> (20 Tle) Mineralöl <sup>2</sup> (80 Tle)	10	10	12
3	Magnesium-alkylphosphat <sup>1</sup> (20 Tle) Mineralöl <sup>2</sup> (80 Tle)	48	-	-
Vergleichs- zusatz C	Alkylphosphorsäure <sup>1</sup> (20 Tle) Mineralöl <sup>2</sup> (80 Tle)	100+	42	14
4	Calcium-alkylphosphat <sup>3</sup> (20 Tle) Mineralöl <sup>2</sup> (80 Tle)	8	-	6
Vergleichs- zusatz D	Alkylphosphorsäure <sup>3</sup> (20 Tle) Mineralöl <sup>2</sup> (80 Tle)	74	5	6

<sup>1</sup> Wie in Beispiel 1 verwendet, Antischaumsystem A.

<sup>2</sup> Wie in Beispiel 1 verwendet (Nujol-Mineralöl).

<sup>3</sup> Hergestellt aus einem überwiegend C<sub>20</sub>-Alkohol enthaltenden Gemisch, erhalten unter der Handelsbezeichnung «Alfol 20/22», durch Phosphorylierung überwiegend zu Monoalkylphosphorsäure und anschließendes Neutralisieren zum Calciumsalz.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Beispiele 2 und 3 mit dem Zusatz C und Beispiel 4 mit Zusatz D zeigt verstärkte Schaumsteuerung insbesondere in weichem Wasser und ähnliche oder etwas verbesserte Schaumsteuerung in hartem Wasser, wobei das Calciumsalz des Beispiels 2 besser ist als das Magnesiumsalz des Beispiels 3.

Beispiel 5

Die Arbeitsweise des Beispiels 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Verhältnis des Calciumalkylphosphats zu Mineralöl variiert und ein geringerer Gehalt von 0,156 g des gemischten Antischaumzusatzes verwendet wurde. Die gebildeten Schaummengen wurden bei 0 °H bei verstärktem Rühren und erhöhter Temperatur gemessen, und die maximalen Volumina wurden zu folgenden Werten ermittelt:

Verhältnis von Calciumalkylphosphat zu Mineralöl	Schaumhöhe in cm
10:90	48 bis 65 °C
20:80	13 bei 65 °C (wenig Änderung zwischen 50° und 90 °C)
30:70	26 bei 80 °C (wenig Änderung zwischen 55° und 85 °C)

Beispiele 6 bis 9

Die Schaumsteuerungseigenschaften einer Reihe von Antischaumzusätzen wurde in einer Waschmaschine (Miele 429) ermittelt, wobei etwa 79 g eines Waschmittels verwendet wurden, das dem ähnlich war, wie es in Beispiel 1 beschrieben wurde, mit der Ausnahme, dass das Alkylbenzolsulfonat durch

<sup>30</sup> ein nichtionisches Detergens (sec-(C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>)Alkohol-7 ÄO, als Tergitol 15-S-7 erhältlich) ersetzt wurde. Das maximale Schaumvolumen in der Maschine wurde im Hauptwaschgang bei 95 °C als Anteil am Leerraum (d. h. 0,5 ist halb voll, 1,0 ist <sup>35</sup> voll) gemessen, wobei die folgenden Ergebnisse für das Waschen einer sauberen 5-lb-Wäscheladung einschliesslich der für ein Vergleichsmittel E erhalten wurden: (s. Tabelle III)

Beispiele 10 bis 15

<sup>40</sup> Die Schaumstauereigenschaften mehrerer synthetischer Calcium-mono- und -dialkylphosphate wurden in einem Standard-Schäumtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, ermittelt, mit der Ausnahme, dass 25 ml der Waschlösung verwendet und 0,03 g der Antischaumzusätze der Lösung in jedem Test <sup>45</sup> zugesetzt wurden. Jeder der Antischaumzusätze bestand aus 1 g Calciumsalz in 25 ml Paraffinöl (BDH-Qualität, spezifisches Gewicht 0,83-0,89 bei 20 °C). Die Waschlösungen wurden mit Leitungswasser auf 13 °H gebracht, und die folgenden Ergebnisse wurden für das Schaumvolumen bei Raumtemperatur <sup>50</sup> (RT) und bei 90 °C erhalten (25 gibt fehlenden Schaum und 100 maximal messbaren Schaum an).

Beispiel	Calciumalkylphosphat	Schaum+Lauge-Gesamtvolumen	
		RT	90 °C
10	C <sub>16</sub> -Monoalkyl	50	83
11	C <sub>18</sub> -Monoalkyl	58	25
12	C <sub>20</sub> -Monoalkyl	61	89
13	C <sub>22</sub> -Monoalkyl	58	72
14	C <sub>16</sub> -Dialkyl	60	>100
15	C <sub>18</sub> -Dialkyl	63	>100
	ohne	>100	>100

<sup>65</sup> Diese Ergebnisse zeigen, dass alle Calcium-C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-monoalkylphosphate wirksame, die Schaumbildung steuernde Mittel sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hoher Temperatur (90 °C) waren.

Tabelle III

Beispiel	Antischaumzusatz <sup>1</sup>	(Teile)	Menge	Schaumvolumen (bei 0 °H)
6	Calcium-alkylphosphat	(10)	0,31 g	0,95
	Alkylphosphorsäure	(10)		
	Mineralöl	(80)		
7	Calcium-alkylphosphat	(20)	0,31 g	0,9
	Mineralöl	(80)		
8	Calcium-alkylphosphat	(20)	0,625 g	0,75
	Mineralöl	(80)		
9	Calcium-alkylphosphat	(20)	0,625 g	0,5
	Mineralöl	(80)		
	Alkylphosphorsäure	(20)		
	Mineralöl	(80)	0,625 g	1,0

<sup>1</sup> Das in den Beispielen 6 bis 8 und dem Vergleichsversuch E verwendete Calcium-alkylphosphat und die Alkylphosphorsäuren waren die gleichen wie in Beispiel 1, und in Beispiel 9 das gleiche wie in Beispiel 4. Das verwendete Mineralöl war in allen Fällen das gleiche wie in Beispiel 1.

Die Calcium-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-dialkylphosphate waren wirksam bei Raumtemperatur, nicht aber sehr wirksam bei der hohen Temperatur. Weitere Vergleichsversuche gegenüber den entsprechenden Alkylphosphorsäuren zeigten, dass alle verwendeten entsprechenden Calciumsalze ebenso wirksam oder wirksamer bei einer oder beiden der untersuchten Temperaturen waren. Das Calcium-C<sub>18</sub>-monoalkylphosphat war besonders wirksam bei der Steuerung der Schaumbildung bei 90 °C. Bei weiteren Versuchen mit diesem bevorzugten Calciumsalz erwies es sich als immer noch etwas wirksam bei geringeren Konzentrationen in dem Paraffinöl bis herab zu 0,1 g des Calciumsalzes in 25 ml Öl; d. h. einer Gesamtkonzentration von nur etwa  $0,55 \times 10^{-3}$  g/100 ml Waschlauge (entsprechend nur etwa 0,1% des Calciumsalzes 100 g Waschmittel).

Ähnliche Versuche wurden unter Verwendung der Aluminium-, Magnesium-, Zink-, Barium- und Strontiumsalze an Stelle des Calcium-C<sub>18</sub>-monoalkylphosphats durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass alle diese Salze bei Raumtemperatur eine gewisse die Schaumbildung steuernde Wirkung hatten, aber nur das Strontiumsalz war auch bei hoher Temperatur wirksam.

Weitere Versuche wurden unter Anwendung der gleichen Arbeitsweise durchgeführt, wobei aber das Calcium-C<sub>18</sub>-monoalkylphosphat durch ein 1:1-Gemisch des Calciumsalzes und der entsprechenden C<sub>18</sub>-Monoalkylphosphorsäure ersetzt wurde, wobei noch eine die Schaumbildung steuernde Wirkung eintrat, aber weniger wirksam als mit der äquivalenten Gesamtmenge an Calcium-alkylphosphat.

#### Beispiele 16 und 17

Die Arbeitsweise der Beispiele 6 bis 9 wurde in einer Waschmaschine (Miele 429) wiederholt, wobei 100 g eines Waschmittels der folgenden Zusammensetzung und 5 g eines Antischaumzusatzes zum Waschen einer 5-lb-Schmutzwäsche-ladung in Wasser von 24 °H eingesetzt wurden.

Bestandteil	%
Natrium-alkylbenzolsulfonat	14,0
Natrium-tripolyphosphat	33,0
basisches Natriumsilikat	8,5
Natriumsulfat	15,3
Natrium-carboxymethylzellulose	0,5
Natriumperborat	19,2
Wasser und Minderbestandteile	9,5

Die Schäumkraft war für die verschiedenen Zusätze wie folgt:

Beispiel	Antischaumzusatz	maximale Schaumhöhe
16	1 Tl Calcium-alkylphosphat <sup>1</sup> 4 Tle flüssiges Paraffin <sup>2</sup> (gründlich zusammengemischt)	0,2
17	1 Tl Calcium-alkylphosphat <sup>1</sup> 4 Tle flüssiges Paraffin <sup>2</sup> (getrennt zugesetzt) ohne	1,0  überschäumen

<sup>1</sup> Wie in Beispiel 1.

<sup>2</sup> Flüssiges Paraffin der Hopkins & Williams Limited.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beste Schaumsteuerung bei Verwendung des gründlich in Paraffinöl gemischten Calciumalkylphosphats erzielt wird, aber im gewissen Umfang wird Schaumsteuerung noch unter Verwendung der getrennten Bestandteile erzielt.

#### Beispiel 18 und 19

Die Arbeitsweise des Beispiels 16 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das flüssige Paraffin durch Vaseline (Beispiel 18) oder Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von 41 °C (Beispiel 19) ersetzt wurde. Es wurde festgestellt, dass mit der Vaseline das Schaumvolumen wieder allmählich anstieg, aber die maximal erreichte Schaumhöhe betrug nur etwa 0,25 am Ende des Waschganges. Bei Verwendung des Paraffinwachses wurde ein Schaumspitzenvolumen von etwa 0,75 nach 5 min im Waschzyklus erreicht, dann brach der Schaum zusammen und blieb im allgemeinen bei einem Wert von etwa 0,2 konstant.

#### Beispiel 20

Ein Waschmittel wurde wie nachfolgend aufgeführt hergestellt, dabei wurden alle Bestandteile der Aufschlammung während ihrer Herstellung zugesetzt:



Bestandteil	Teile (trocken)
Natrium-alkylbenzolsulfonat	14
Calcium-alkylphosphat <sup>1</sup>	1
Vaseline	4
Natrium-tripolyphosphat	33
basisches Natriumsilikat	6
Natriumsulfat	20,3
Minderbestandteile	0,6

<sup>1</sup> Das Calcium-alkylphosphat wurde in der Detergensaufschlammung durch Reaktion zwischen Alkylphosphorsäure (wie in Beispiel 1) und Calciumchlorid gebildet.

Das Waschmittel wurde zum Waschen von Kleidern in einer automatischen Waschmaschine (Miele 429) nach der in den Beispielen 6 bis 9 beschriebenen Arbeitsweise verwendet, mit der Ausnahme, dass die Menge des Waschmittels 78,9 g (auf Trockenbasis) betrug und dass hartes Wasser (24 °H) verwendet wurde. Es zeigte sich, dass der Schaum allmählich über den Waschgang hinweg zunahm, aber einen annehmbaren Wert von nur 0,5 erreichte, d. h. halbvoll am Ende des Waschgangs. Ohne die die Schaumbildung steuernden Bestandteile trat innerhalb weniger Minuten nach dem Beginn des Waschvorgangs ein starkes Übersäumen ein.

#### Beispiel 21 bis 24

Eine Testreihe wurde unter Verwendung eines modifizierten dynamischen Ross-Miles-Schaummessers, wie in den Beispielen 2 bis 4, durchgeführt. Die Testlösungen entstanden durch Auflösen der folgenden Bestandteile in 2500 ml Wasser von 0 °H:

Bestandteil	Menge in g
sec.-lin.-C <sub>11</sub> -C <sub>15</sub> -Alkyl - 7 ÄO	3,0
Natrium-tripolyphosphat	4,1
basisches Natriumsilikat	2,2
Natriumsulfat	1,9
Calcium-alkylphosphat <sup>1</sup>	0,0125

<sup>1</sup> In den Beispielen 21 und 23 war das Calcium-alkylphosphat Calcium-mono-C<sub>22</sub>-alkylphosphat, und in den Beispielen 22 und 24 war das Calcium-alkylphosphat hergestellt aus einem handelsüblichen Gemisch von saurem überwiegend C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Monoalkylphosphat. In den Beispielen 21 und 22 wurde das Calcium-alkylphosphat mit dem nichtionischen Detergens gründlich zusammengemischt, bevor es zu den anderen Bestandteilen gegeben wurde, während für die Beispiele 23 und 24 das Calcium-alkylphosphat in 0,05 g Mineralöl dispergiert wurde, bevor mit den anderen Bestandteilen zur Bildung der Testlösungen vermischt wurde.

Die maximalen Schaumhöhen waren wie folgt (verglichen mit einer Kontrollrezeptur ohne Zusatz von Calcium-alkylphosphat):

Beispiel	maximale Schaumhöhe in cm
Kontrolle	70 (bei 40 °C)
21	32 (bei 40 °C)
22	42 (bei 40 °C)
23	14 (bei 30 °C)
24	5 (bei 30 °C)

Diese Ergebnisse zeigen ausgeprägte schaumsteuernde Eigenschaften in den nichtionischen Detergenssystemen durch Verwendung der Calciumalkylphosphate, insbesondere wenn sie in dem Mineralöl vordispersiert sind. Weitere Vergleichsversuche unter ähnlichen Bedingungen zeigten, dass C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>-Monoalkylphosphorsäuren weitgehend unwirksam sind.

Einige weitere Tests wurden wie in den Beispielen 21 und 22 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Calciumalkylphosphate in der Testlösung durch Reaktion zwischen 0,0125 g Alkylphosphorsäure und 0,00816 g Calciumchlorid-Dihydrat bei 85 °C in Gegenwart des Natriumsilikats und des nichtionischen Detergens in 200 ml Wasser von 0 °H mit nachfolgender Zugabe der weiteren Bestandteile gebildet wurden. Die Ergebnisse zeigten maximale Schaumhöhen von 11 bzw. 41 cm, was beides viel besser war als bei Verwendung der Monoalkylphosphorsäuren selbst. Bei anderen Versuchen war die verwendete nichtionische Verbindung Talgalkohol-18 ÄO, was sich als wirksamer Träger für das Calciumalkylphosphat erwies, entweder durch Sprühen des geschmolzenen Gemischs auf ein Waschmittelgrundpulver oder auf ein Natriumperborat, das dann mit dem Grundpulver zusammengemischt wurde.

#### Beispiel 25

Ein granulierter Waschmittelzusatz wurde durch Zusammenschmelzen von einem Teil Calcium-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-monoalkylphosphat und 4 Teilen Vaseline und durch Zumischen von 19,2 Teilen Natriumperborat-Tetrahydrat zu der Schmelze bei 80 °C in einer geeigneten Pfanne hergestellt. Der angefallene granulatformige Zusatz wurde dann 80,8 Teilen einer Waschmittelgrundstoffzusammensetzung der folgenden Rezeptur zugesetzt:

Bestandteil	Teile
Natrium-alkylbenzolsulfonat	14,0
Natrium-tripolyphosphat	33,0
basisches Natriumsilikat	8,5
Natriumsulfat	15,3
Natrium-carboxymethylzellulose	0,5
Natrium-äthylendiamintetraacetat	0,1
Wasser	9,4

Die Schaumeigenschaften des erhaltenen Mittels wurden dann in einer Waschmaschine (Miele 429) ermittelt, wobei gefunden wurde, dass sehr wenig Schaum über den ganzen Waschgang hinweg gebildet wurde. Wurden andere höher schmelzende Wachse an Stelle der Vaseline verwendet, wurde anfangs starker Schaum beobachtet, der aber in der Masse gesteuert wurde, wie die Temperatur gegen ihre Schmelzpunkte stieg. Ähnlich befriedigende Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Schmelze des Calciumalkylphosphats und der Vaseline direkt auf das Waschmittelgrundpulver plus Natriumperborat gesprüht wurden. Ein bei 43 °C schmelzendes Paraffinwachs wurde auch erfolgreich als Ersatz für die Vaseline eingesetzt.

#### Beispiel 26 und 27

Ein homogenes Gemisch wurde aus einem Teil des Calciumsalzes eines handelsüblichen Gemischs von vorwiegend Monoalkyl-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-phosphorsäure und 4 Teilen Vaseline hergestellt. 5 g des Gemischs wurden dann unter gründlichem Vermischen zu 200 g eines im Handel erhältlichen Seifenpulvers und zu 80 g eines im Handel erhältlichen flüssigen Textilwaschmittels gegeben. Beide Produkte wurden zum Waschen einer 5-lb-Schmutzwäscheladung in einer Waschmaschine (Miele 429) bei 95 °C in Wasser von 24 °H eingesetzt. In beiden Fällen wurde gefunden, dass die Schaumhöhe über den ganzen Waschgang



hinweg in befriedigender Weise gesteuert wurde. Wenn aber das ursprünglich stark schäumende Seifenpulver und das flüssige Waschmittel verwendet wurden, stieg der Schaum rasch an und lief innerhalb von 10 min nach Beginn über.

#### Beispiel 28

Ein Waschmittel der gleichen Rezeptur wie im Beispiel 25 wurde hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Calciumalkyl-

phosphat durch das Calciumsalz der überwiegend Monoalkyl-  
C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-3 ÄO-phosphorsäure ersetzt wurde. Das Mittel wurde  
dann in einer automatischen Waschmaschine (Miele 429) zum  
Waschen einer 5-lb-Schmutzwäscheladung in Wasser von  
5 24 °H eingesetzt. Die Schaumhöhe blieb über den Waschgang  
hinweg gering und erreichte eine maximale Höhe von etwa  
einem Drittel der Füllhöhe (gemessen wie in den Beispielen 6  
bis 9).