

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 88107689.7

⑤① Int. Cl. 4: **C11D 3/36** , **C11D 3/12** ,
C11D 3/37

⑳ Anmeldetag: 13.05.88

③① Priorität: 21.05.87 DE 3717227

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.88 Patentblatt 88/47

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

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

⑦② Erfinder: **Vogt, Günther, Dr.**
Brucknerstrasse 13
D-4154 Tönisvorst 2(DE)
Erfinder: **Andree, Hans, Dr.**
Am Fuchshang 16
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Nienhaus, Gertrud**
Huvestrasse 22
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑤④ **Phosphatfreies Waschmittel mit reduzierter Inkrustierungstendenz.**

⑤⑦ Waschmittel mit einem Gehalt an (a) 5 bis 35 % an üblichen Tensiden, (b) 10 bis 40 % feinkristallinem Zeolith, (c) 4 bis 20 % an Alkalimetallsilikaten bzw. -carbonaten und 0,1 bis 5 % an (d1) Aminoalkanphosphonaten und/oder (d2) Copolymeren aus (Meth-) Acrylsäure und Maleinsäure sowie (e) 5 - 80 % an sonstigen Waschmittelbestandteilen, werden hinsichtlich ihrer Inkrustations-verhütenden Eigenschaften wesentlich verbessert, wenn sie zusätzlich (f) 0,05 bis 1 % (bezogen auf freie Säure) 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure in Form der Alkalimetallsalze enthalten. Das Verhältnis von (d1) = (f) beträgt 3 : 1 bis 1 : 6 und von (d2) : (f) 40 : 1 bis 2 : 1.

EP 0 291 869 A2

Phosphatfreies Waschmittel mit reduzierter Inkrustierungstendenz

Phosphatfreie Waschmittel mit einem Gehalt an feinkristallinen Alumosilikaten als Phosphatsubstitut, Natriumcarbonat bzw. Natriumsilikaten als Waschalkali und polyanionischen Verbindungen aus der Klasse der Aminoalkanpolyphosphonsäuren sowie der homo- bzw. copolymeren Polycarbonsäuren, abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und olefinischen ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindungen sind bekannt. Als bevorzugte Phosphonsäuren bzw. phosphonsaure Salze werden Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, meist in Form ihrer Natriumsalze, eingesetzt. Bevorzugte polymere Polycarbonsäuren sind Copolymere der Maleinsäure mit Vinylmethylethern und insbesondere der Maleinsäure mit Acrylsäure im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 1 mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 150 000. Auch diese Polysäuren liegen in den Mitteln üblicherweise als Natriumsalze vor. Die eingesetzten Mengen Aminoalkanphosphonaten betragen üblicherweise 0,1 bis 1 Gew.-%, die an Copolymeren 3 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Mittel. Die komplexierenden und fällungsverzögernden Eigenschaften (sogen. Threshold-Effekt) dieser Zusätze reichen jedoch vielfach nicht aus, um die Ausbildung von Faserinkrustationen im gewünschten Maße einzuschränken. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Inkrustationen bei häufigem Waschen der Textilien mit hartem Wasser stark zunehmen und schließlich ein unerwünschtes Ausmaß annehmen können. Diese Zunahme der Inkrustationen äußert sich in einer zunehmenden Verhärtung und Vergrauung des Gewebes und kann durch Bestimmung der Gewebeanzeige quantitativ verfolgt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, die Tendenz zur Bildung derartiger Inkrustationen zu vermindern.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgabe gelöst wird, sind Waschmittel mit einem Gehalt an

(a) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Tensides aus der Klasse der anionischen und nichtionischen Verbindungen,

(b) 10 bis 40 Gew.-% an feinkristallinem synthetischen Zeolith NaA,

(c) 4 bis 20 Gew.-% an Waschalkalien aus der Klasse der Alkalimetallsilikate und -carbonate,

(d) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf freie Säure, an mindestens einer der folgenden Verbindungen in Form der Alkalimetallsalze:

(d1) einer Aminoalkanpolyphosphonsäure,

(d2) einem linearen Polymeren oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und der Maleinsäure,

(e) 5 bis 80 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen,

dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel

(f) 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf freie Säure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat in Form der Alkalimetallsalze enthält mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten (d1) : (f) = 3 : 1 bis 1 : 6 und der Komponenten (d2) : (f) = 40 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

Als phosphatfrei wird ein Waschmittel verstanden, das weniger als 0,1 % anorganisch gebundenen Phosphor enthält.

Wesentliches Merkmal der Erfindung ist die gemeinsame Verwendung der unter (d) aufgeführten Aminoalkanpolyphosphonate und bzw. oder Polymercarbonsäuren zusammen mit dem unter (f) genannten Hydroxyalkan-diphosphonat. Zwar ist die Verwendung des Hydroxyalkanphosphonats (Komponente f) in Wasch- und Reinigungsmitteln bereits seit langem bekannt, jedoch wurde diese Verbindung nach Auffindung der unter (d1) aufgeführten Aminoalkanphosphonate bzw. der Polymeren gemäß (d2) nicht in neuzeitlichen phosphatfreien Mitteln eingesetzt, da das Hydroxyalkanphosphonat bekannterweise ein sehr viel geringeres Sequestrierungsvermögen als die Aminoalkanphosphonate gemäß (d1) besitzt und auch praktisch keine den Polymeren gemäß (d2) vergleichbaren Threshold-Eigenschaften aufweist. Es war daher im hohen Maße überraschend, daß die gleichzeitige Verwendung der Phosphonate (d1) und (f) eine wesentlich verbesserte Inkrustations-Inhibierung bewirkt als die alleinige Verwendung nur eines der beiden Phosphonattypen. Das gleiche gilt für die gemeinsame Verwendung der Polymeren gemäß (d2) und der Komponente (f). Die synergistische Wirkung der aus allen 3 Komponenten bestehenden Kombination ist besonders ausgeprägt.

Als Aminoalkanphosphonsäuren gemäß Komponente (d1) kommen vorzugsweise Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Ihr Anteil in den Mitteln, auf freie Säure berechnet, beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Als (co-)polymere Polycarboxylate (Komponente d2) eignen sich Polyacrylate, Polymethacrylate und

insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 90 % Acrylsäure und 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 bis 100 000, das der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarbonsäuren beträgt, auf freie Säure bezogen (Komponente d2), vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 4 Gew.-%.

Die Mittel können die Komponente (d1) und (d2) einzeln oder auch beide gleichzeitig enthalten, wobei die gleichzeitige Verwendung bevorzugt ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit beträgt das Mischungsverhältnis (d1) : (d2) beispielsweise 1 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 20.

Das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (Komponente f) liegt ebenfalls vorzugsweise als Natriumsalz vor. Das Dinatriumsalz reagiert neutral, das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9). Sein Anteil, auf Säure bezogen, beträgt 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis von (d1) zu (f) beträgt 3 : 1 bis 1 : 6, vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 4 und von (d2) zu (f) 40 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 4 : 1.

Als weitere Bestandteile enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische bzw. nichtionische Tenside (Komponente a). Hierzu zählen Seifen, Tenside vom Sulfonat- und Sulfat-Typ sowie nichtionische Verbindungen, z. B. aus der Klasse der Polyglykoletherderivate. Der Gehalt der Mittel an der Komponente (a) beträgt 5 bis 35, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-%.

Geeignete Seifen leiten sich von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen ab. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂₋₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind lineare Alkylbenzolsulfonate (C₉₋₁₃-Alkyl) und Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation erhältlich sind, sowie alpha-Sulfofettsäuren und deren Ester, z. B. die alpha-sulfonierte hydrierte Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren und deren Methyl- oder Ethylester sowie deren Gemische.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z.B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀₋₁₈-Oxoalkoholen sowie die Schwefelsäureester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Sulfonatgruppen enthaltende Tenside sind bevorzugt und unter diesen wiederum die Alkylbenzolsulfonate, Alpha-Sulfofettsäureestersalze und die Alpha-Sulfofettsäureester-disalze. Die anionischen Tenside liegen üblicherweise in Form ihrer Natriumsalze vor. Ihr Anteil, bezogen auf das Mittel, beträgt im allgemeinen 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole und Alkylphenole verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 7 bis 15 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z.B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 6 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder

anionischen Tensiden eingesetzt werden. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkylglycoside bzw. Alkylpolyglycoside, deren Alkylgruppe 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 C-Atome aufweist. Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden bzw. nichtionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 7 Gew.-%.

- 5 Die Komponente (b) besteht aus feinkristallinen, synthetischen wasserhaltigen Zeolithen vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm . Der Gehalt an (b) beträgt 10 bis 40, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-%.

- 10 Geeignete Waschkalkalien (Komponente c) sind Alkalimetallsilicate, insbesondere Natriumsilicate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 3,35$. Ihr Anteil in den Mitteln kann 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-% betragen. Das Natriumsilikat verbessert die Kornstabilität und die Kornstruktur der pulverförmigen bzw. granularen Mittel und wirkt sich günstig auf das Einspül- und Lösungsverhalten der Mittel bei Eingabe in Waschautomaten aus. Außerdem wirkt es antikorrosiv und verbessert das Waschvermögen. Zwar war bekannt, daß größere Anteile, d. h. solche von mehr als 2 bis 3
15 Gew.-% an Alkalisilikaten in zeolithhaltigen Waschmitteln zu einem irreversiblen Agglomerieren der Zeolithpartikel führen, die sich auf den Textilien absetzen und deren Aschewert erhöhen und das Aussehen beeinträchtigen können. Überraschend wurde jedoch gefunden, daß durch die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten (d) und (f) dieser nachteilige Einfluß weitgehend aufgehoben wird und der aus den genannten Gründen erwünschte Gehalt an Natriumsilikat angehoben werden kann, ohne die genannten
20 Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Als Waschkalkali (Komponente c) kommt ferner Natriumcarbonat in Frage, dessen Anteil bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 12 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% beträgt. Die Gesamtmenge an Natriumsilikat und Natriumsilikat beträgt 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-%.

- 25 Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen (Komponente e), deren Anteil 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% beträgt, zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze und Wasser.

- Als Bestandteil dieser Komponente (e) können die Wasch- und Reinigungsmittel Vergrauungsinhibitoren
30 enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen
35 Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt. Der Anteil der Verbindungen beträgt im allgemeinen 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

- 40 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und das -monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsäurestoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persaure Salze oder
45 Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodekandisäure ersetzt werden.

- Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80°C , insbesondere im Bereich von 40 bis 60°C , eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride, wie Benzoesäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.
50

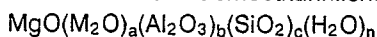
- Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die
55 anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z.B. die

Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Geeignete Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂₋₂₀-Fettsäuren und C₂₋₆-Diaminen bzw. von C₁₂₋₂₀-Alkylaminen und C₂₋₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bis-acylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen bzw. aus Bis-acylamiden und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als textilweichmachende Zusätze eignen sich Schichtsilikate aus der Klasse der Bentonite und Smectite, z. B. solche gemäß DE 23 34 899 und EP 26 529. Geeignet sind ferner synthetische feinteilige Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase und verringertem Quellvermögen der Formel



mit M = Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt, a = 0,05 bis 0,4, b = 0 bis 0,3, c = 1,2 bis 2 und n = 0,3 bis 3, wobei (H₂O)_n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht. Geeignet sind ferner synthetische Schichtsilikate, die nach Suspension in Wasser (16 °dH, Raumtemperatur) ein Quellvermögen bestimmt als Quotient des Sedimentvolumens (V_s)/Gesamtvolumen (V) nach vorheriger Behandlung mit überschüssiger Sodalösung, sorgfältigem Waschen und 20 Stunden nach Aufschlämmung in 9 Gewichtsteilen Wasser/ein Gewichtsteil Schichtsilikat - von V_s/V kleiner als 0,6, insbesondere kleiner als 0,4 besitzen, sowie synthetische Schichtsilikate, die mischkristallin ausgebildet sind und dabei strukturbestimmende saponit- und/oder hectoritähnliche Kristallphasen aufweisen, welche in unregelmäßiger Anordnung mit kristallinem Alkalipolysilikat durchsetzt sind. Derartige Schichtsilikate sind in DE 35 26 405 näher gekennzeichnet. Der Gehalt an Schichtsilikaten kann beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% betragen.

Die Herstellung der Mittel kann in üblicher Weise, d. h. durch Sprühtrocknen der unter diesen Bedingungen beständigen Bestandteile und anschließendes Zumischen der hitzeempfindlichen Komponenten, wie Bleichmittel, Enzyme, Duftstoffe und Schauminhibitoren erfolgen. Weitere geeignete Verfahren sind das Granulieren der Bestandteile, wobei Wasser, Salzlösungen, Polymerlösungen und/oder nichtionische Tenside als Granulierflüssigkeit verwendet werden können. Von besonderem Wert ist der Befund, daß trotz der Anwesenheit von Zeolithen der Anteil des Alkalisilikats ohne Gefahr einer erhöhten Aschebildung auf Anteile von mehr als 2,5 bis 3 Gew.-% gesteigert und damit die Kornfestigkeit und Schüttfähigkeit des fertigen granularen Pulvers gesteigert werden kann, da der Zusatz an HEDP einer Aschebildung entgegenwirkt.

40

Beispiele

Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung hergestellt und getestet. Die an 1. bis 9. Stelle genannten Bestandteile sowie die Hauptmenge des Natriumsulfats wurden zu einem wäßrigen Sprühansatz gemischt und in einem Versuchsturm sprühgetrocknet. Das Perborat, der Bleichaktivator und die Granulate wurden dem Sprühprodukt nachträglich zugemischt. Die Mengen beziehen sich auf Gew.-%.

7,0 Na-Dodecylbenzolsulfonat

1,5 Na-Talgseife

50 6,5 C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 3 - 5 EO

25,0 Zeolith NaA

10,0 Natriumcarbonat

2,5 Na-Silikat (Na₂O : SiO₂ = 1 : 3,3)

0,8 Celluloseether

55 0,2 optische Aufheller

5,0 Phosphonat/Copolymer/Na-Sulfat-Gemisch

25,0 Na-Perborat-tetrahydrat

2,0 Tetraacetylenylendiamin

0,5 Enzymgranulat
 0,2 Siliconentschäumer-Granulat
 Rest Natriumsulfat, Wasser

Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die
 5 Maschinen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und
 0,5 kg Testgewebe beschickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wä-
 scheforschungsanstalt Krefeld), Nessel, Wirkware (Baumwolltrikot) und Frottiergewebe verwendet. Wa-
 schbedingungen: Leitungswasser von 16 °C (äquivalent 160 g CaO/Liter), Vorwaschgang 5 g/l bei 15 bis 30
 °C, Hauptwaschgang 7,5 g/l bei 25 bis 92 °C (Aufheizzeit 15 min., 15 min. bei 92 °C), Flottenverhältnis (kg
 10 Wäsche zu Liter Waschlauge) im Hauptwaschgang 1 : 4, 5maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Ab-
 schleudern und Trocknen im Tumbler. Nach 50 Waschzyklen wurde der Aschegehalt der Textilproben
 quantitativ bestimmt.

In der folgenden Tabelle 1 steht EDTMP für das Hexanatriumsalz der Ethylendiamintetramethylenphos-
 phonsäure (1 g Salz entsprechen 0,77 g freier Säure), HEDP für das Tetranatriumsalz der 1-Hydroxy-1,1-
 15 ethandiphosphonsäure (1 g Salz entsprechen 0,7 g freier Säure), AMC für das Natriumsalz eines Copoly-
 meren aus Acrylsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 4 : 1, Molekulargewicht 70 000, pH-Wert 9
 (teilneutralisiert, 1 g Salz entsprechen ca. 0,82 g freie Säure). Die Mengen der eingesetzten Salze (und
 darunter in Klammern gesetzt der auf freie Säure berechnete Anteil) sind jeweils in Gewichtsprozent
 angegeben. Die Mengendifferenz bis 5 Gew.-% entfällt auf Natriumsulfat.

20 Der Mittelwert des von sämtlichen Textilproben bestimmten Aschegehaltes betrug bei Abwesenheit der
 3 Komponenten nach 50 Wäschen 9,2 Gew.-%. Angegeben ist die prozentuale Veränderung des A-
 schegehaltes (+ = Zunahme, - = Abnahme) gegenüber diesem Standard.

Die niedrigsten Aschenwerte (stärkste Reduktion gegenüber dem Standard) werden gemäß Beispiel 1
 bis 3 durch die Kombination der Komponenten (d1), (d2) und (f) erzielt. Aber auch die 2-Stoff-Kombinati-
 25 onen gemäß Beispiel 5 bis 9 führen noch zu einer deutlichen Aschereduzierung gegenüber den in den
 folgenden Vergleichsversuchen beschriebenen Kombinationen. In diesen Vergleichsversuchen wurden
 zusätzlich folgende bekannte Komplexbildner untersucht, und zwar

NTA = Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure

EDTA = Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure

30 DTPMP = Heptanatriumsalz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure

Die Mengenangaben in Tabelle 2 beziehen sich auf die Salze. Die Differenz bis 5 % besteht aus
 Natriumsulfat. Der Versuch S repräsentiert den Standard.

Die Ergebnisse zeigen, daß bereits geringe Zusätze an HEDP zu einem erheblichen Rückgang der
 Textilinkrustation führen. Eine entsprechende Anhebung der Anteile an Aminopolyphosphonsäuren (EDTMP
 35 bzw. DTPMP) oder an Copolymeren führt nicht zu einem vergleichbaren Rückgang der Aschewerte. Ein
 Ersatz durch andere Komplexmierungsmittel (EDTA, NTA) bewirkt nichts oder sogar eine Anhebung der
 Inkrustationen.

40 Beispiel 10

In dem Mittel gemäß Versuch A (Tabelle 2) wurde der Anteil des Natriumsilikats auf Kosten des Anteils
 an Natriumsulfat schrittweise auf 3,7, 5 und 6 Gew.-% angehoben, wobei die Aschewerte gegenüber dem
 Standard um 35 %, 37 % und 38 % anstiegen. Sofern 0,4 % HEDP (Na-Salz) zugesetzt wurden, war keine
 45 Zunahme der Aschewerte festzustellen. Eine Erhöhung des EDTMP-Anteils in gleicher Höhe führte nicht zu
 einer vergleichbaren Verbesserung, d. h. die Aschewerte stiegen um 22 % an.

50

55

Tabelle 1

Bei- spiel	EDTMP %	HEDP %	AMC %	Asche (Ver- änderung) %
1	0,22 (0,17)	0,22 (0,154)	4,0 (3,2)	- 55
2	0,22 (0,17)	0,4 (0,28)	4,0 (3,2)	- 61
3	0,22 (0,17)	0,4 (0,28)	3,0 (2,7)	- 65
5	0,20 (0,154)	0,6 (0,42)	-	- 50
6	0,6 (0,46)	0,20 (0,14)	-	- 48
7	-	0,22 (0,154)	4,0 (3,2)	- 44
8	-	0,4 (0,28)	4,0 (3,2)	- 53
9	-	0,4 (0,28)	5,0 (4,0)	- 49

Tabelle 2

5

Ver- such	EDTMP %	AMC %	DETMP %	NTA %	EDTA %	Asche (Veränd.) %
S	0,22	-	-	-	-	-
A	0,22	4,0	-	-	-	- 34
B	0,45	4,0	-	-	-	- 41
C	0,60	4,0	-	-	-	- 44
D	0,22	5,0	-	-	-	- 28
E	-	5,0	-	-	-	+ 15
F	-	4,0	0,6	-	-	- 3
G	-	4,0	-	1,0	-	+ 20
H	0,22	-	-	-	0,20	<u>+ 0</u>

10

15

20

25

30

35

40

Ansprüche

1. Waschmittel mit einem Gehalt an
- 45 (a) 5 bis 35 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Tensides aus der Klasse der anionischen und nichtionischen Verbindungen,
- (b) 10 bis 40 Gew.-% an feinkristallinem synthetischen Zeolith NaA,
- (c) 4 bis 20 Gew.-% an Waschkalkalien aus der Klasse der Alkalimetallsilikate und -carbonate,
- (d) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf freie Säure, an mindestens einer der folgenden Verbindungen in
- 50 Form der Alkalimetallsalze:
- (d1) einer Aminoalkanpolyphosphonsäure,
- (d2) einem linearen Polymeren oder Copolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und der Maleinsäure,
- (e) 5 bis 80 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel
- 55 (f) 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf freie Säure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat in Form der Alkalimetallsalze enthält mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten (d1) : (f) = 3 : 1 bis 1 : 6 und der Komponenten (d2) : (f) = 40 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (d1) aus Ethylendiamintetra-
(methylenphosphonat) besteht.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (d2) aus dem Copolymeren
aus Acrylsäure und der Maleinsäure im Verhältnis 50 : 50 bis 90 : 10 mit einem Molekulargewicht von 50
5 000 bis 100 000 besteht.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis von (d1)
: (d2) 1 : 1 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 20 beträgt.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis (d1) : (f) 2
: 1 bis 1 : 4 beträgt.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von
Komponente (d2) : (f) 20 : 1 bis 4 : 1 beträgt.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (d1), (d2) und
(f) in Form der Natriumsalze vorliegen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55