

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85112954.4

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 3/00**  
**C 11 D 3/12**

22 Anmeldetag: 12.10.85

30 Priorität: 15.10.84 DE 3437721

71 Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**  
**Lenbachplatz 6**  
**D-8000 München 2(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.05.86 Patentblatt 86/21

72 Erfinder: **Schall, Norbert, Dr.**  
**Lände 11**  
**D-8052 moosburg(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

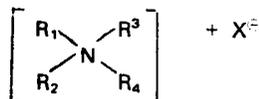
74 Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al,**  
**Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann Dr. B. Reitzner**  
**Tal 13**  
**D-8000 München 2(DE)**

54 **Waschmittelzusatz.**

57 Ein gewebeweichmachender Waschmittelzusatz mit verbessertem Schmutztragevermögen und verminderter Inkrustation enthält

(a) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer smectitischer Tonminerale aus der Gruppe Montmorillonit, Beidellit, Hectorit, Nontronit und der synthetischen Tonminerale;

(b) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer quaternärer Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



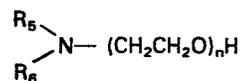
worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

$R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können bedeuten substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Aalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Arylgruppen oder substituierte Phenolgruppen;

$R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, bedeuten Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;

$X^-$  bedeutet ein Säureanion;

(c) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer tertiärer Amine der allgemeinen Formel



worin

$R_5$  und  $R_6$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten und der Durchschnittswert für n zwischen > 1 und 10 liegt.

Es ist bekannt, smectitische Tonminerale, insbesondere Bentonite, als Zusätze zu Reinigungsmitteln, wie Seife und Waschmitteln, zu verwenden, da diese Tonminerale eine hohe Affinität zu Schmutzteilchen sowie gewebe-weichmachende Eigenschaften haben (vgl. z.B. US-PS 1 608 418, GB-PS 162 691, US-PS 1 627 446).

Das Adsorptionsvermögen dieser smectitischen Tonminerale für Schmutzteilchen ist jedoch relativ gering, so daß z.B. bentonithaltige Seifen nur in Kriegs- oder Nachkriegszeiten, in denen Seifen wegen der unzureichenden Fettvorräte knapp waren, verwendet wurden.

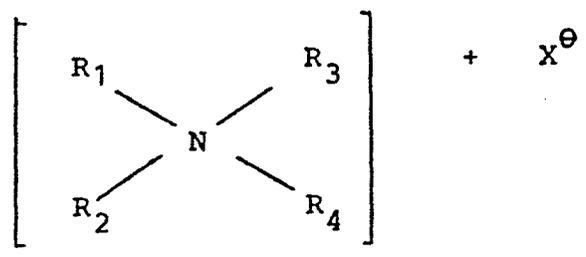
Die gewebeweichmachenden Eigenschaften der smectitischen Tonminerale wurde darauf zurückgeführt, daß diese teilweise auf der Gewebefaser adsorbiert wurden. Als Folge dieser Eigenschaft wurde eine erhöhte Vergrauungstendenz der gewaschenen Fasern beobachtet, d.h. es zeigte sich eine erhöhte Inkrustation des Gewebes, wie sich bei der Veraschung von mehrmals gewaschenem Gewebe herausstellte.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, einen smectitische Tonminerale enthaltenden Waschmittelzusatz zur Verfügung zu stellen, bei dem das Adsorptionsvermögen der smectitischen Tonminerale für Schmutzstoffe, das Schmutztragevermögen der Waschlauge sowie die gewebe-weichmachenden Eigenschaften verbessert sind, während andererseits die durch die Ablagerung der smectitischen Tonminerale auf der Gewebefaser bedingte erhöhte Inkrustation herabgesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Waschmittelzusatz, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er

(a) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer smectitischer Tonminerale aus der Gruppe Montmorillonit, Beidellit, Hectorit, Nontronit und der synthetischen Tonminerale;

(b) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer quaternärer Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



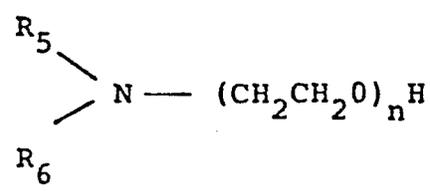
worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder voneinander verschieden sein können bedeuten substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Aalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Arylgruppen oder substituierte Phenolgruppen;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, die gleich oder voneinander verschieden sein können, bedeuten Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;

X<sup>⊖</sup> bedeutet ein Säureanion;

(c) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer tertiärer Amine der allgemeinen Formel



worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub>, die gleich oder voneinander verschieden sein können, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten und der Durchschnittswert für n zwischen > 1 und 10 liegt,

enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz nicht nur keine Erhöhung der Inkrustation verursacht, sondern im Gegenteil zu einer niedrigeren Inkrustation von Geweben führt, die in Waschmittellaugen mit dem erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz gewaschen wurden. Vermutlich wird während des Waschprozesses der Waschmittelzusatz oder ein Bestandteil davon auf der Faser adsorbiert, wodurch die vor allem bei erhöhter Temperatur mögliche Ablagerung von anorganischen, aber auch von organischen Stoffen sehr stark herabgesetzt wird.

Ferner verbessert der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz das Adsorptionsvermögen der smectitischen Tonminerale für Schmutzstoffe sowie das Schmutztragevermögen der Waschlauge. Ferner verleiht der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz dem gewaschenen Gewebe einen weichen Griff und verbesserte antistatische Eigenschaften. Schließlich bleibt der Parfümgeruch an der mit dem Waschmittelzusatz gewaschenen Wäsche erhalten.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzes in Waschmitteln, die als weitere Bestandteile Tenside, anorganische und/oder organische gerüstbildende Builder-substanzen sowie gegebenenfalls Alkalicarbonate, Alkali- oder Erdalkalisilicate und/oder Bleichmittel enthalten.

Weitere Bestandteile der Waschmittel können Aufheller, Korrosions- und Schauminhibitoren, Enzyme, Stabilisatoren, Parfümöle und Farbstoffe sowie alle anderen üblichen Waschmittelbestandteile sein.

Der erfindungsgemäße Waschmittelzusatz ist durch das nachstehende Beispiel erläutert:

Beispiel

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Bentonit (Bestandteil a)	375
Distearyl-dimethyl-ammoniumchlorid (Bestandteil b)	155
Distearyl-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -H-amin, worin n einen Durchschnittswert von 1,4 hat (Bestandteil c)	155

Bei den Bestandteilen (b) und (c) handelte es sich um ein zusammengeschmolzenes Gemisch.

Anwendungsbeispiel

Der im Beispiel angegebene Waschmittelzusatz wurde mit folgenden Waschmittelbestandteilen vermischt:

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
C <sub>12,14</sub> -Alkylbenzolsulfonat (anionisches Tensid)	425
Anlagerungsprodukt von 3-7 Mol Ethylenoxid an C <sub>12-15</sub> -Fettsäuren (Elfapur LM 75 S; nichtionisches Tensid)	120
Pentatriumtripolyphosphat (Builder)	1400
Natriumsilikat (zur Erhöhung des pH-Wertes)	540

Diese Waschmittelzusammensetzung wurde im Rahmen eines Reihenwaschversuches in einer Waschmaschine mit einer analogen Waschmittelzusammensetzung, aber ohne den Waschmittelzusatz verglichen. Die Bedingungen waren wie folgt:

Waschmittelzusammensetzung mit Zusatz:	3,25 g/Liter
Waschmittelzusammensetzung ohne Zusatz:	2,54 g/Liter

- 8/-  
5

Gerät: Linitest, Fa. Heraeus  
Behältervolumen: 500 ml  
Füllverhältnis: 21 g Testgewebe-Beladung pro Behältervolumen (500 ml)  
Flottenverhältnis: 21 g Testgewebe-Beladung pro 200 ml Flotte  
Temperatur: 60°C  
Wasserhärte: 17°dH = 3,02 mMol Ca<sup>+2</sup>/Liter, zuzüglich 1,2 mMol Ca<sup>+2</sup>/Liter (Aufhärtung durch Wäsche), d.h. Gesamthärte: 4,22 mMol Ca<sup>2+</sup>/Liter  
Waschzeit: 30 Minuten  
Spülverfahren: ein kontrolliertes Bad (100 ml Wasser über 5 Minuten), anschließend im fließenden Leitungswasser  
Waschmechanik: 30 Kugeln Zusatz  
Zahl der Wäschen: 9  
Testgewebe: Testgewebe mit Standardanschmutzung (Wäschereiforschung Krefeld und Eidgen. Materialprüfungsanstalt St. Gallen) 6 g; Baumwoll-Testgewebe, nicht angeschmutzt 7,5 g; Baumwoll-Polyester-Testgewebe; nicht angeschmutzt, 7,5 g.

Die Schmutzreposition wurde an im Linitest-Gerät gewaschenen, nicht angeschmutzten Testgeweben gemessen und als Differenz der Weißgradwerte (R-Werte am Elrepho) der nicht gewaschenen Gewebe zu den neunmal gewaschenen Geweben angegeben. Je größer der Unterschied der R-Werte ( $\Delta R$ ), umso stärker sind die Testgewebe vergraut, d.h. umso ungünstiger ist das Waschergebnis.

#### Ergebnisse:

Redeposition an Baumwoll-Gewebe (nach 9 Wäschen)

Waschlauge mit Waschmittelzusatz:  $\Delta R = -29,36$

Waschlauge ohne Waschmittelzusatz:  $\Delta R = -34,78$ .

Aus diesen Werten ergibt sich eine deutliche Verbesserung des Schmutztragevermögens. Der Schmutz wird an dem Waschmittelzusatz adsorbiert und bleibt somit in der Waschflotte dispergiert. Der Weißgradunterschied errechnet sich aus den obigen Werten zu 5,42.

Inkrustation:

Aschewerte nach 9 Wäschen, in % des Gewebegewichts:

	Baumwolle	Baumwolle/ Polyester
Waschlauge mit Waschmittelzusatz	1,21	0,81
Waschlauge ohne Waschmittelzusatz	1,62	0,89

Aus diesen Ergebnissen erkennt man, daß die Aschewerte der Gewebe, die mit dem Waschmittelzusatz gewaschen wurden, niedriger sind als die der Gewebe, die ohne den Waschmittelzusatz gewaschen wurden.

Der gleiche Effekt zeigt sich bei der Kochwäsche. Der Waschmittelzusatz bewirkt demgemäß eine Hemmung der Gewebeinkrustation, was eine überraschende Wirkung darstellt. Man nimmt an, daß diese Wirkung darauf beruht, daß eine Modifizierung der Gewebe durch den Waschmittelzusatz erfolgt ist, so daß die Kristallkeime, an denen im allgemeinen die Bildung der Inkrustationen (insbesondere Kalk) erfolgt, nicht mehr zur Verfügung stehen.

Gewebeweichheit:

Das in einem in identischer Weise durchgeführten Versuch mitgewaschene Baumwoll-Frottiergewebe zeigte einen deutlich weicheren Griff, wenn es mit dem erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz gewaschen wurde, als wenn auf diesen Zusatz verzichtet wurde.

Parfümrückhaltewirkung:

Die mit dem Waschmittelzusatz gewaschenen Prüfgewebe behalten den ursprünglichen, aus dem Waschmittel stammenden Parfümgeruch deutlich besser bei als wenn sie in Waschlaugen ohne den Waschmittelzusatz gewaschen werden.

#### Vergleichsbeispiel

Die im vorstehenden Anwendungsbeispiel verwendete Waschmittelzusammensetzung wurde mit einem Waschmittelzusatz versetzt, der aber statt des Distearyl- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -H-amins (Bestandteil c) 213 Gewichtsteile Distearylmethylamin enthielt. Der Waschmittelzusatz enthielt 375 Gewichtsteile Bentonit (Bestandteil a) und 155 Gewichtsteile Distearyldimethylammoniumchlorid (Bestandteil b).

Diese Waschmittelzusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie im Anwendungsbeispiel bei einer Waschttemperatur von 60°C an Baumwollgeweben (9 x gewaschen) getestet. Der R-Wert betrug -30,8.

Die Redeposition war also höher als bei dem Ausführungsbeispiel mit dem erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz.

Die Gewebeweichheit eines mitgewaschenen Baumwoll-Frottiergewebes war schlechter als die des nach dem Anwendungsbeispiel behandelten Frottiergewebes.

Süd-Chemie AG  
Lenbachplatz 6

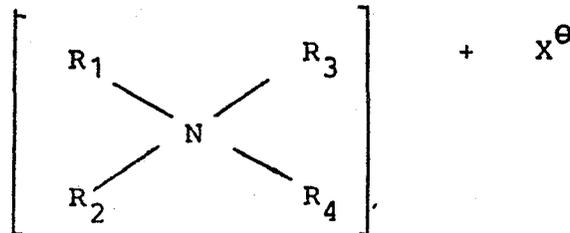
D-8000 München 2

Europäische Patentanmeldung  
4465-X-12.973

### Waschmittelzusatz

### PATENTANSPRÜCHE

1. Waschmittelzusatz, dadurch gekennzeichnet, daß er
- (a) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer smectitischer Tonminerale aus der Gruppe Montmorillonit, Beidellit, Hectorit, Nontronit und der synthetischen Tonminerale;
- (b) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer quaternärer Ammoniumsalze der allgemeinen Formel ,



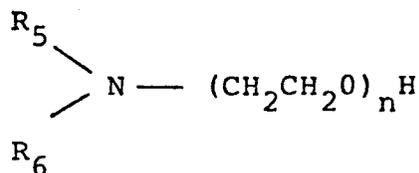
worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

$R_1$  und  $R_2$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können bedeuten substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Aalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Arylgruppen oder substituierte Phenolgruppen;

$R_3$  und  $R_4$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, bedeuten Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;

$X^{\ominus}$  bedeutet ein Säureanion;

- (c) 1 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer tertiärer Amine der allgemeinen Formel



worin  $R_5$  und  $R_6$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten und der Durchschnittswert für  $n$  zwischen  $> 1$  und 10 liegt,

enthält.

2. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_3$  und  $R_4$  Methylgruppen bedeuten.
3. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $X^{\ominus}$  das Anion einer Mineralsäure oder der Essigsäure bedeutet.

4. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_5$  und  $R_6$  Stearylreste bedeuten und der Durchschnittswert von  $n$  zwischen 1,2 und 3 liegt.

5. Verwendung des Waschmittelzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Waschmitteln, die als weitere Bestandteile Tenside, anorganische und/oder organische gerüstbildende Buildersubstanzen sowie gegebenenfalls Alkalicarbonate, Alkali- oder Erdalkalisilicate und/oder Bleichmittel enthalten.