

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88100552.4**

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

22 Anmeldetag: **16.01.88**

30 Priorität: **24.01.87 DE 3702111**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.88 Patentblatt 88/31

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

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

72 Erfinder: **Wilms, Elmar, Dr.**
Melanderstrasse 22
D-4047 Dormagen 2(DE)
Erfinder: **Jung, Dieter, Dr.**
Am Eichelkamp 199
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Linsenbold, Herbert**
Neustrelitzer Stasse 15
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Pioch, Lothar**
Nosthoffenstrasse 40
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Wichelhaus, Winfried, Dr.**
Stifterstrasse 3
D-4020 Mettmann(DE)

54 **Poröses Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerat.**

57 Das Agglomerat enthält als Schichtsilikat ein synthetisch hergestelltes Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase, erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem gegenüber reinen Smectiten deutlich reduzierten Quellvermögen. Das erhaltene Agglomerat kann in seinen Poren nennenswerte Mengen einer zusätzliche Flüssigkomponente aufnehmen, wobei ein sich äußerlich trocken anführendes, rieselfähiges Agglomerat resultiert. Die hohe Adsorptionsfähigkeit läßt sich beispielsweise zur Aufnahme flüssiger Waschmittelbestandteile ausnutzen, die dann in Kombination mit pulverförmigen oder körnigen Waschmittelbestandteilen zu einem rieselfähigen Waschmittel vermischt werden können.

EP 0 276 705 A2

"Poröses Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerat"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein sprühgetrocknetes Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerat, das als Bestandteil von festen, rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet ist und aufgrund seiner Porösität in der Lage ist, zusätzliche flüssige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln aufzunehmen.

Manche Bestandteile von festen, rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln sind für die in der Waschmittelherstellungstechnik am weitesten verbreitete Sprühtrocknung aus den unterschiedlichsten Gründen nicht geeignet. Sauerstoffabgebende Verbindungen neigen unter den bei der Sprühtrocknung herrschenden hohen Temperaturen zur vorzeitigen Zersetzung. Andere Bestandteile, wie beispielsweise Enzymzubereitungen, verlieren unter den Bedingungen des Sprühtrocknens ihre Aktivität. Wieder andere, zum Beispiel nichtionische Tenside, werden mit dem verdampfenden Wasser während der Sprühtrocknung aus dem Waschmittelansatz entfernt und gehen so dem getrockneten Waschmittel verloren. Das gleiche gilt für Duftstoffe. Aus diesem Grunde werden in der Regel diejenigen Bestandteile, die man ohne Komplikationen der Sprühtrocknung unterwerfen kann, sprühgetrocknet, und diesem Primärprodukt gibt man in einer weiteren Waschmittelherstellungsstufe gegebenenfalls solche Waschmittelbestandteile zu, die man aus den genannten Gründen der Sprühtrocknung nicht unterwerfen kann. Häufig stellt dabei aber die Einarbeitung von in größeren Mengen als Waschmittelbestandteile vorkommenden flüssigen nichtionischen Tensiden in ein weitgehend getrocknetes, rieselfähiges Produkt ein Problem dar. An die Gleichmäßigkeit der Verteilung dieser in größeren Mengen dem sprühgetrockneten Primärprodukt zuzusetzenden Flüssigkomponente werden hohe Anforderungen gestellt.

In der älteren europäischen Patentanmeldung Nr. 86/109717.8 sind Schichtsilikate mit smectitartiger Kristallstruktur, jedoch einem vergleichsweise deutlich verringerten Quellvermögen in Wasser beschrieben. Bei diesen Schichtsilikaten handelt es sich um synthetische, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Types deutlich reduzierten Quellvermögen in wässriger Suspension mit der Oxidsummenformel



eingesetzt, worin M für Natrium oder Mischungen von Natrium und Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis von Natrium zu Lithium wenigstens 2 beträgt und worin weiterhin die Para-

meter a, b, c und n jeweils eine Zahl in den folgenden Bereichen bedeuten:

a = 0,05 bis 0,4

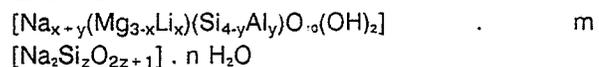
b = 0 bis 0,3

5 c = 1,2 bis 2,0

n = 0,3 bis 3,0

Dabei steht in dieser Oxidsummenformel der Wassergehalt n H₂O für das in der Kristallphase gebundene Wasser. Diese feinstteiligen Tonminerale sind als Schichtsilikate mit Strukturmerkmalen glimmerartiger Schichtsilikate aufzufassen, allerdings mit einer Fehlordnung bezüglich der Verknüpfung benachbarter Schichten.

Eine Strukturformel, wie sie gewöhnlich für Tonminerale in idealisierter Form angegeben wird, läßt sich für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate nur unter zusätzlichen Annahmen aufstellen. Die chemische Zusammensetzung der neuen Verbindungen weist allerdings mehr Na₂O und SiO₂ auf als die zugehörigen Smectite Saponit beziehungsweise Hectorit. Es ist anzunehmen, daß diese Schichtsilikate neben dem für glimmerartige Verbindungen dieser Art typischen Schichtverband Baueinheiten von eingelagerten Natriumsilikaten enthalten. Die Kristallisation der Schichtsilikate kann vermutlich aufgrund von Struktur- und Synthese-Aspekten als Mischkristallbildung verstanden werden, bei der Natriumpolysilikat in Smectit eingelagert wird. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ist zu entnehmen, daß eine solche Einlagerung nicht regelmäßig erfolgt, sondern in den Kristalliten zu Fehlordnungen führt. Eine kristallographische Charakterisierung durch Gitterkonstanten, die eine Elementarzelle beschreiben, ist somit nicht möglich. Als synthetische Smectite im genannten Sinne kommen aufgrund der gewählten chemischen Zusammensetzung saponit- und hectoritähnliche Phasen in Frage. Das Mischkristallsystem sollte demnach mit der Strukturformel



zu beschreiben sein, wobei der erste Formelteil den Smectit und der zweite das Natriumpolysilikat charakterisiert. Beide Komponenten bilden eine Phase, in der der Smectit strukturbestimmend ist.

Die Variablen können dabei folgende Zahlenwerte annehmen:

x = 0 bis 0,3 bevorzugt: 0 bis 0,1

50 y = 0 bis 0,5 bevorzugt: 0 bis 0,4

x + y = 0,1 bis 0,5 bevorzugt: 0,2 bis 0,4

z = 1 bis 22 bevorzugt: 1 bis 14

m = 0,1 bis 0,5 bevorzugt: 0,1 bis 0,3

n = 0 bis 8 bevorzugt: 2 bis 6

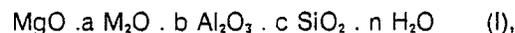
Die von den reinen Smectiten deutlich abwei-

chende Zusammensetzung der erfindungsgemäßen synthetischen Schichtsilikate und die damit im Zusammenhang stehende Fehlordnung im Kristallverbund führt zu Veränderungen in einer Reihe von für Schichtsilikate an sich typischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Quellfähigkeit und damit der Gelbildungseigenschaften, aber auch im Austauschvermögen.

Diese Schichtsilikate üben in üblicherweise zusammengesetzten Waschmitteln eine inkrustationssinhibierende Wirkung aus. Anders als Schichtsilikate vom Smectittyp besitzen diese synthetischen Schichtsilikate kein oder kein ausgeprägtes Weichmachungsvermögen. Wegen einer inkrustationssinhibierenden Wirkung ist dieses synthetische Schichtsilikat, dessen Herstellung in der genannten älteren Europäischen Patentanmeldung beschrieben wird, ein wertvoller Bestandteil von modernen Wasch- und Reinigungsmitteln. Dies gilt um so mehr, als sowohl die weichmachenden Smectittoner als auch die als Phosphatsubstitut beschriebenen Alkalialumosilikate vom Zeolith-A-Typ wasserunlösliche Waschmittelbestandteile darstellen, die unter bestimmten Bedingungen zu Gewebeinkrustationen führen können. Derartige Gewebeinkrustationen können mit den in der älteren Europäischen Patentanmeldung beschriebenen synthetischen Schichtsilikaten wirksam unterdrückt werden. Die synthetischen Schichtsilikate fallen bei ihrer Herstellung nach dem in der genannten älteren Europäischen Patentanmeldung beschriebenen Verfahren als die wäßrige Suspension eines Gemischs aus Schichtsilikat und Natriumsulfat an. Man kann das Natriumsulfat zwar durch Auswaschen des abfiltrierten Schichtsilikats von dem Schichtsilikat abtrennen; da aber Natriumsulfat selbst ein in den meisten Waschmitteln vorhandener Waschmittelbestandteil darstellt, ist es zweckmäßig, das Schichtsilikat/Natriumsulfat-Gemisch bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln gemeinsam weiterzuverarbeiten. Die Weiterverarbeitung der Natriumsulfat enthaltenden Schichtsilikate zusammen den meisten übrigen Waschmittelbestandteilen ist in der genannten älteren Europäischen Patentanmeldung bereits beschrieben; der Offenbarungsgehalt dieser Europäischen Patentanmeldung ist daher ausdrücklich auch Bestandteil der Offenbarung der vorliegenden Patentanmeldung.

Nicht bekannt ist bisher die Verarbeitung des Gemischs aus Natriumsulfat und synthetischem Schichtsilikat zu Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomeraten sowie gegebenenfalls deren Weiterverarbeitung zu rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln. Die Aufgabe, die mit der vorliegenden Erfindung gelöst wird, besteht daher in der Bereitstellung von Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerat, bei dem das Schichtsilikat das oben genannte

synthetische Schichtsilikat ist. Die Lösung der Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines porösen Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerats, bei dem das Schichtsilikat ein synthetisches Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und mit gegenüber reinen Smectiten deutlich reduziertem Quellvermögen in wäßriger Suspension und mit der Oxidsummenformel I



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Mol-Verhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin $a = 0,05$ bis $0,4$, $b = 0$ bis $0,3$, $c = 1,2$ bis $2,0$, $n = 0,3$ bis $3,0$ bedeuten, und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht, ist.

Das Verhältnis von synthetischem Schichtsilikat zu Natriumsulfat in dem erfindungsgemäßen Agglomerat ist nicht kritisch, jedoch werden Agglomerate mit besonders wertvollen Eigenschaften erhalten, wenn das Gewichts-Verhältnis von Schichtsilikat zu Natriumsulfat im Bereich von $3 : 1$ bis $1 : 3$ liegt. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Agglomerat zusätzlich zu dem in der Kristallphase gebundenen Wasser, das, wie oben angegeben, zu $0,3$ bis 3 Mol in dem Schichtsilikat der Oxidsummenformel I enthalten ist, $0,5$ bis 15 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Agglomerats.

Aus der Deutschen Patentanmeldung DE 35 41 410 A 1 ist ein Agglomerat aus einem Schichtsilikat und Natriumsulfat bekannt. Bei dem Schichtsilikat dieser Patentanmeldung handelt es sich aber anders als bei dem Schichtsilikat der vorliegenden Patentanmeldung um einen natürlich vorkommenden textilweichmachenden Bentonit, wie er als weichmachender Waschmittelbestandteil beispielsweise aus DE 23 34 899 A 1 bekannt ist. Auch das Agglomerat aus dem textilweichmachenden Schichtsilikat und Natriumsulfat wird als Waschmittelkomponente beschrieben. Es hat sich aber herausgestellt, daß überraschenderweise das Agglomerat gemäß der vorliegenden Erfindung ein wesentlich höheres Aufnahmevermögen für Flüssigkeiten aufweist als das Agglomerat der DE 35 41 410 A 1. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher ein Agglomerat, welches in den Poren eine zusätzliche Flüssigkomponente in solchen Mengen adsorbiert enthält, daß das Agglomerat ein sich äußerlich trocken anführendes, rieselfähiges Produkt darstellt. Die zusätzliche Flüssigkomponente ist zweckmäßigerweise kein weiteres Wasser, sondern ein bei Raumtemperatur flüssiger oder in einer Flüssigkeit gelöster oder dispergierter oder durch Erhitzen verflüssigter Waschmittel- oder Reinigungsmittelbestandteil, insbesondere ein

nichtionisches Tensid. Das erfindungsgemäße Agglomerat nimmt beispielsweise 35 Gew.-% oder mehr an flüssigem nichtionischen Tensid auf, wobei es sich immer noch um ein äußerlich trocken anführendes rieselfähiges Agglomerat handelt. Im Vergleich dazu ist ein Agglomerat aus Natriumsulfat und Schichtsilikat vom Smectittyp, das 10 Gew.-% nichtionisches Tensid aufgenommen hat, nicht mehr rieselfähig, und es fühlt sich feucht an. Ein Agglomerat mit einer zusätzlichen Flüssigkomponente ist daher ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung, insbesondere wenn das Agglomerat 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Schichtsilikat und Natriumsulfat zusätzliche Flüssigkomponente adsorbiert enthält.

Das erfindungsgemäße Agglomerat läßt sich durch jede bekannte Technik zur Herstellung von Agglomeraten, beispielsweise durch Granulieren, durch Tablettieren, durch Kompaktieren und insbesondere durch Sprühtrocknen herstellen. Zur Herstellung versprüht man eine homogenisierte Suspension, wie man sie nach der älteren Europäischen Patentanmeldung Nr. 86/109770.8 erhält, in einem Sprühturm unter Trocknung bis auf einen Wassergehalt von 0,5 bis 15 Gew.-%, wobei man ein erfindungsgemäßes Produkt erhält, das als solches oder nach Adsorption einer oder mehrerer flüssiger Waschmittelkomponenten als Waschmittelbestandteil verwendet werden kann. Die Verwendung eines derartigen Agglomerats als Bestandteil von festen, rieselfähigen Waschmitteln oder Reinigungsmitteln ist daher ebenso ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung wie Waschmittel mit einem Gehalt an derartigen Schichtsilikat-Natriumsulfat-Agglomeraten. Außer als äußerst aufnahmefähiges Trägermaterial für flüssige Reinigungsmittel- oder Waschmittelbestandteile können die erfindungsgemäßen Granulate beispielsweise auch als Träger für Textilweichmacher, für eventuell zusätzlich bodenverbessernde Träger für Dünger oder Schädlingsbekämpfungsmittel, oder als Abrasivstoffe verwendet werden.

Erfindungsgemäße Waschmittel enthalten außer den bereits genannten erfindungsgemäßen Agglomeraten übliche Tenside, übliche Gerüststoffe sowie weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile.

Übliche Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung besitzen im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslichmachende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6

bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 aliphatischen Kohlenstoffatomen.

Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, ggf. auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_9 -bis C_{15} -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} -bis C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C_{12} -bis C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von alpha-Sulfofettsäuren, z. B. die alpha-sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokofettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} -bis C_{22} -Oxoalkoholen, und die sekundären 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 Fettsäurealkoholamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z. B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 80 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an

sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten.

Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N, N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N, N-dihydroxyethylaminoxid.

Bei den zwitterionischen Tensiden handelt es sich bevorzugt um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C_8 -bis C_{18} -Rest besteht und ein weiterer eine anionische, wasserlöslichmachende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der Anzahl der Kohlenstoffatome des Fettsäurerestes an. Seifen der gesättigten C_{20-24} -Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasser-

unlösliche, meist aliphatische C_8 -bis C_{22} -Kohlenwasserstoffreste enthaltende Verbindungen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind z.B. die N-Alkylamino-triazine, d. h. Umsetzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Geeignet sind auch propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z. B. die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Melamin mit 5 bis 10 Mol Propylenoxid und zusätzlich 10 bis 50 Mol Butylenoxid sowie die aliphatischen C_{18} -bis C_{20} -Ketone, wie z. B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure sowie ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb $100^\circ C$ und Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen.

Als übliche Gerüststoffe oder Buildersubstanzen eignen sich organische und anorganische, schwachsaure, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die in der Lage sind, Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, neben den Alkaliortho- und Alkalipyrophosphaten von besonderer Bedeutung. Diese Phosphate können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner für Calciumionen ersetzt werden. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren wie zum Beispiel Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren wie z. B. Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die stickstoff- und phosphor-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren zum Beispiel Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethyloxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekularge-

wicht zwischen 350 und 1 500 000 in Form wasserlöslicher Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 175 000 und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Polyacrylsäure, Poly-alpha-hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Vinylmethylether. Geeignet sind weiterhin die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure. Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der DE-OS 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-Ak-Typ.

Die kationen-austauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 Mikron auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 Mikron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE-OS 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g. Geeignet ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nichtkomplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Alkalisalze der Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate und Silikate. Von den Alkalisilikaten sind die Natriumsilikate, in denen das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ zwischen 1 : 1 und 1 : 3,5 liegt, besonders bevorzugt.

Weitere Gerüstsubstanzen, die wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften meist in flüssigen Mitteln eingesetzt werden, sind die Salze der nichtkapillarraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoesäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

Als weitere Komponente können die Wasch- und Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung Schmutzträger 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 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. In vielen Fällen unterdrückt ein Zusatz von Polyvinylpyrrolidon die unerwünschte Übertragung von Farbstoffen, die von stark gefärbten Textilien abgelöst worden sind, auf weniger stark oder ungefärbte Textilien.

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 Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff/ H_2O_2 - oder Melamin/ H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persaurer Salze, wie z.B. Carboate (KHSO_5), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Da die erfindungsgemäßen Waschmittel insbesondere zum Waschen bei niedrigen Waschttemperaturen vorgesehen sind, arbeitet man vorzugsweise aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Waschmittel ein. Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen. Brauchbare Verbindungen sind u.a. N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylen-diamin bzw. -ethylen-diamin oder das Tetraacetyl-glykolluril.

Die Waschmittel können zusätzlich optische Aufheller beispielsweise für Baumwolle oder Polyamidfasern enthalten.

Beispiele

Beispiel 1

616 g Magnesiumsulfat heptahydrat wurden in 2 l entionisiertem Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren mit 755 g einer Natriumsilikatlösung umgesetzt, die 27 g SiO_2 und 8 g Na_2O in 100 g enthält. Es bildete sich eine feinteilige Suspension. Dieser Suspension wurde unter weiterem Rühren eine Lösung aus 404 g einer 50%igen Natronlauge, 1,5 l entionisiertem Wasser und 20,2 g Hydrargillit, der 63 % Al_2O_3 enthält, zugegeben.

Die Suspension wurde anschließend in einem Rührautoklaven innerhalb von 20 Minuten auf 190 °C aufgeheizt und 4 Stunden lang bei dieser Tem-

peratur gerührt. Nach Abkühlen auf 100 °C wurde der Rührautoklav entleert und das entstandene Schichtsilikat von der Mutterlauge abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit entionisiertem Wasser auf dem Filter so lange gewaschen, bis im Waschwasser kein Sulfat mehr nachgewiesen werden konnte. Anschließend wurde der Filterkuchen im Umlufttrockenschrank bei etwa 100 °C getrocknet.

Die Analyse des erfindungsgemäßen Produktes 1 ergab folgende Zusammensetzung (in Gew.-%): MgO: 22,8 %, Na₂O: 5,7 %, Al₂O₃: 3,2 %, SiO₂: 46,8 %, H₂O: 21,2 %.

Das Röntgenbeugungsdiagramm des Schichtsilikates zeigt breite Reflexe mit Maxima bei d (Å): 13,4; 4,5; 2,57 und 1,535.

Aus einer Schichtsilikat-Suspension, enthaltend 10,6 Gew.-% des oben beschriebenen Schichtsilikats, 13,2 Gew.-% Na-Sulfat, Rest Wasser, wurde durch Sprühtrocknung in einem Sprühturm ein hellweißes, körniges Produkt mit einem Restwassergehalt von 8,6 Gew.-% hergestellt, das einen Haupt-Siebanteil von 67 Gew.-% auf einem 0,2 mm-Sieb enthielt. Das Litergewicht betrug 506 g. Nach Besprühen dieses körnigen Produktes mit 35 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, bestehend aus einem Gemisch aus 80 Teilen C_{12:18}-Fettalkohol + 5 Mol Ethylenoxid und 20 Teilen C_{12:14}-Fettalkohol + 3 Mol Ethylenoxid, erhielt man ein Produkt, das sich äußerlich trocken anfühlte und gut rieselfähig war.

Beispiel 2:

Einen anderen Schichtsilikat-Ansatz als in Beispiel 1, der 13,3 Gew.-% Schichtsilikat der zuvor angegebenen Art, 14,2 Gew.-% Natriumsulfat, Rest Wasser enthielt, versprühte man auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt ein hellweißes, körniges Produkt mit einem Restwassergehalt von 7,0 Gew.-% und einem Haupt-Siebanteil von 81 Gew.-% auf einem 0,2 mm-Sieb. Das Litergewicht betrug 421 g. Nach Besprühen dieses Produktes mit 35 Gew.-% des nichtionischen Tensids aus Beispiel 1, wieder bezogen auf das Gewicht des Sprühprodukts, erhielt man ein ebenfalls sich äußerlich trocken anfühlendes und gut rieselfähiges Produkt.

Für die Sprühprodukte aus den Beispielen 1 und 2 gilt, daß sie einerseits gut druckfest waren, andererseits aber leicht in Wasser zu einer feinteiligen Suspension zerfielen.

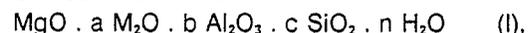
Vergleichsbeispiel:

Man erzeugte wie zuvor beschrieben aus einer Bentonit-Suspension mit 13,3 Gew.-% Bentonit ("DIS THIX EXTRA", Firma Schwegmann), 14,2

Gew.-% Natriumsulfat, Rest Wasser, ein dunkelweißes, körniges Sprühprodukt. Bei einem Litergewicht von 420 g hatte es einen Haupt-Siebanteil von 93 Gew.-% auf einem 0,2 mm-Sieb. Der Restwassergehalt betrug 9,9 Gew.-%. Während dieses Sprühprodukt gut rieselfähig war, klumpte ein mit nur 10 Gew.-% des zuvor beschriebenen nichtionischen Tensids, wieder bezogen auf das Gewicht des Sprühprodukts, besprühtes Produkt zu einer aus groben, feuchten Partikeln bestehenden Masse zusammen, die nicht mehr rieselfähig war.

Ansprüche

1. Poröser Schichtsilikat/Natriumsulfat-Agglomerat, dadurch gekennzeichnet, daß es als Schichtsilikat ein synthetisches Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und gegenüber reinen Smectiten deutlich reduziertem Quellvermögen in wäßriger Suspension und mit der Oxidsummenformel I



worin M für Natrium, gegebenenfalls zusammen mit Lithium mit der Maßgabe steht, daß das Molverhältnis Na/Li wenigstens 2 beträgt und worin a = 0,05 bis 0,4, b = 0 bis 0,3, c = 1,2 bis 2,0, n = 0,3 bis 3,0 bedeuten, und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht, enthält.

2. Agglomerat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das Schichtsilikat und Natriumsulfat im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 enthält.

3. Agglomerat nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu dem in der Kristallphase gebundenen Wasser 0,5 bis 15 Gew.-% Wasser enthält.

4. Agglomerat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine zusätzliche Flüssigkomponente in den Poren in solchen Mengen adsorbiert enthält, daß ein sich äußerlich trocken anfühlendes, rieselfähiges Agglomerat resultiert.

5. Agglomerat nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Flüssigkomponente ein bei Raumtemperatur flüssiger oder in einer Flüssigkeit gelöster oder dispergierter oder durch Erhitzen verflüssigter Waschmittel- oder Reinigungsmittelbestandteil, insbesondere ein nichtionisches Tensid ist.

6. Agglomerat nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch aus Schichtsilikat und Natriumsulfat, zusätzliche Flüssigkomponente adsorbiert enthält.

7. Verwendung eines Agglomerats nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Bestandteil von festen rieselfähigen Waschmitteln oder Reinigungsmitteln.

8. Waschmittel mit einem Gehalt an Agglomeraten aus Schichtsilikat und Natriumsulfat, dadurch gekennzeichnet, daß es Agglomerate nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8