

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 276 706
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88100553.2**

(51)

Int. Cl.4: **C11D 3/00 , C11D 3/12 ,
D06M 11/06**

(22)

Anmeldetag: **16.01.88**

(30)

Priorität: **24.01.87 DE 3702067**

(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: **von Rybinski, Wolfgang, Dr.**
Leinenweberweg 12
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Upadek, Horst, Dr.**
Im Sandforst 26
D-4030 Ratingen 6(DE)
Erfinder: **Wichelhaus, Winfried, Dr.**
Stifterstrasse 3
D-4020 Mettmann(DE)

(54)

Textilweichmachendes Waschmittel.

(57)

Das Waschmittel enthält übliche Tenside und Gerüststoffe sowie textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp. Zusätzlich enthält es ein synthetisch hergestelltes inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und einem im Vergleich zu natürlichem Smectit verringertem Quellvermögen in Wasser. Eine derartige Kombination aus textilweichmachendem natürlichem Schichtsilikat und inkrustationsinhibierendem synthetisch hergestelltem Schichtsilikat führt zu einer merklichen Steigerung der weichmachenden Leistung der Waschmittel.

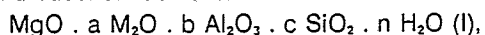
EP 0 276 706 A2

"Textilweichmachendes Waschmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein textilweichmachendes Waschmittel, enthaltend übliche Tenside, übliche Gerüststoffe, textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp mit einem Zusatz an inkrustationsinhibierenden synthetischen Schichtsilikaten.

In vielen Fällen ist es erforderlich, gewaschenen Textilien einen weichen vollen Griff zu vermitteln. Eine Möglichkeit zur Verbesserung des genannten Tragekomforts der Textilien besteht in der Behandlung der gewaschenen Textilien mit textilweichmachenden Wirkstoffen im letzten Spülbad nach der Wäsche. Hierbei läßt man in der Regel kationische Verbindungen auf die gewaschenen Textilien einwirken, so daß sich die Textilien unter Aufnahme der kationischen Verbindungen nach dem Trocknen weich anfühlen. Eine andere Möglichkeit zur Erzielung dieses Effektes besteht darin, daß man die textilweichmachenden Wirkstoffe beim anschließenden Trocknen der gewaschenen Wäsche in einem automatischen Wäschetrockner auf die Textilien einwirken läßt. Beiden Verfahren zur Weichmachung von Textilien ist gemeinsam, daß man die weichmachenden Wirkstoffe nach dem eigentlichen Waschvorgang getrennt vom Waschmittel auf die Textilien einwirken lassen muß. Dies ist mit einem zusätzlichen Aufwand verbunden, der vermieden werden könnte, wenn man die weichmachenden Wirkstoffe gleichzeitig mit dem Waschmittel auf die Textilien einwirken lassen könnte. Leistungsfähige Waschmittel enthalten aber in der Regel anionische Tenside, die mit den kationischen Textilweichmachern nicht verträglich sind, weil sie sich mit diesen zu Stoffen verbinden, die hinsichtlich ihrer Waschwirkung und ihrer Weichmachungswirkung weitgehend unwirksam sind. Dieses grundsätzliche Problem hat man durch die Verwendung von nichtionischen Textilweichmachern zu überwinden versucht; nichtionische Verbindungen haben aber gegenüber kationischen Textilweichmachern den Nachteil, daß sie nicht wie die kationischen Verbindungen auf die Textilfasern praktisch vollständig aufziehen. In der DE OS 23 34 899 wurde daher vorgeschlagen, als weichmachende Wirkstoffe tonartige Materialien vom Smectittyp, die mit Aniontensiden verträglich sind, zu verwenden. Die genannten tonartigen Materialien lagern sich an die Fasern der Textilien an und bewirken aufgrund ihrer schichtartigen Kristallstruktur einen Weichmachungseffekt bei der Anwendung während der eigentlichen Textilwäsche. Derartige Schichtsilikate werden daher seit einiger Zeit in textilweichmachenden Waschmitteln eingesetzt. Ein Nachteil dieser weichmachenden Schichtsilikate ist, daß sie sich auf den Textilien anreichern und somit unter manchen Bedingungen zu einer zusätzlichen Inkrustation der gewaschenen Textilien beitragen können.

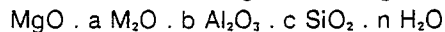
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines textilweichmachenden Waschmittels, enthaltend übliche Tenside und übliche Gerüststoffe sowie textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp mit verringerter Inkrustationsneigung. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man derartige Waschmittel erhält, wenn sie einen zusätzlichen Gehalt an inkrustationsinhibierenden synthetischen Schichtsilikaten mit smectitähnlicher Kristallphase 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 $2,0$ und $n = 0,3$ bis $3,0$ bedeuten, und dabei n für das in der Kristallphase gebundene Wasser steht, wobei das textilweichmachende Schichtsilikat in solchen Mengen vorliegt, daß eine merkliche Weichmachung der damit gewaschenen Textilien festgestellt wird und das inkrustationsinhibierende Schichtsilikat in solchen Mengen vorliegt, daß eine merkliche Inkrustationsverringering festgestellt wird, enthalten. Inkrustationsinhibierende synthetische Schichtsilikate mit der Oxidsummenformel (I) wurden in der älteren europäischen Patentanmeldung Nummer 86/109717.8 als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln vorgeschlagen. Diese Schichtsilikate haben ein beschränktes Quellvermögen und leisten selbst keinen oder nur einen geringen Beitrag als Textilweichmacher. Um so erstaunlicher ist daher die Feststellung, daß erfindungsgemäß zusammengesetzte Waschmittel bei unveränderter Waschleistung eine bessere Weichheitsleistung aufweisen als Waschmittel, die nur textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp in gleicher Menge enthalten. Um die gleiche Weichheitsleistung wie die erfindungsgemäßen Waschmittel zu erzielen, müßte man bei herkömmlichen Waschmitteln den Anteil an textilweichmachenden Schichtsilikaten vom Smectittyp deutlich erhöhen. Die Steigerung der Weichheit der erfindungsgemäß zusammengesetzten Waschmittel durch den Zusatz von synthetischem Schichtsilikat ist deswegen überraschend, weil das synthetische Schichtsilikat praktisch selbst nicht weich macht.

Die erfindungsgemäß gemeinsam mit den textilweichmachenden Schichtsilikaten vom Smectittyp einzusetzenden synthetischen Schichtsilikate sind die in der älteren europäischen Patentanmeldung Nr. 86/109717.8 beschriebenen Schichtsilikate mit smectitartiger Kristallstruktur, jedoch einem vergleichsweise deutlich verringerten Quellvermögen in Wasser. Bei diesen Schichtsilikaten handelt es sich um syntheti-

sche, feinteilige, wasserunlösliche Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase, jedoch erhöhten Gehalten an gebundenem Alkali und Silikat und einem im Vergleich zu reinen Schichtsilikaten dieses Typs deutlich reduzierten Quellvermögen in wäßriger Suspension mit der Oxidsummenformel



- 5 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 Parameter a, b, c und n jeweils eine Zahl in den folgenden Bereichen bedeuten:

a = 0,05 bis 0,4

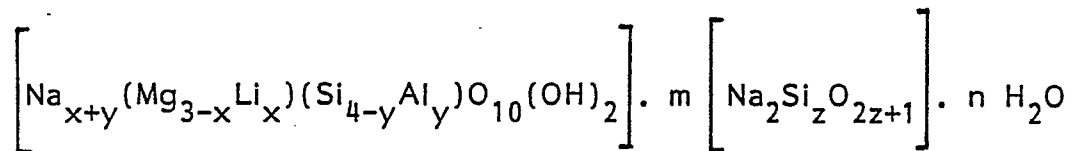
10 b = 0 bis 0,3

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

30



35

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:

40

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

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

45

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 abweichende 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.

- Die von den reinen Smectiten deutlich abweichende Zusammensetzung der 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 bezüglich der Quellfähigkeit und damit der Gelbildungseigenschaften, aber auch im Austauschvermögen.

- 55 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 Kohlenwasserstoff-

frest 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 Sulfonatyp 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 Sulfatyp 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 C_{12} -bis C_{20} -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 wasserunlösliche, 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 C₁₂-bis C₄₀-Ketone, wie z. B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettsäure oder Talgfettsäure sowie ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb 100 °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, Carboxymethoxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht 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 Phosphat-substitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-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 Calciumbindungsvermögen, 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 Na₂O : SiO₂ 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 nichtkapillaraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

Stark quellfähige feinteilige Schichtsilikate sind als Bestandteil in Waschmittel seit vielen Jahrzehnten bekannt. Es sind sowohl natürliche als auch synthetische kristalline Smectite mit stark quellfähiger Schichtstruktur in verschiedenstem Zusammenhang als Bestandteil von Textilwaschmitteln vorgeschlagen worden. Insbesondere Bentonit wurde als Waschmittel oder als Waschmittelzusatz häufig erwähnt. Entsprechende synthetische oder halbsynthetische, wasserunlösliche, feinteilige Schichtsilikate mit Smectitstruktur und insbesondere entsprechende Hectorite, Saponite und Montmorillonite sind heute bekannte Handelsprodukte für zahlreiche Anwendungsgebiete. Stets spielt hier die hohe Quellfähigkeit, die auf die Fähigkeit der

hier betroffenen Klasse von Schichtsilikaten zurückgeht, Wasser und/oder organische, kationische Verbindungen unter Aufweitung der Schichtabstände in das Kristallgitter einlagern zu können, eine entscheidende Rolle. Quellfähige Schichtsilikate und insbesondere Montmorillonit, Hectorit und Saponit lagern sich in der Natriumform auf Textilfasern in dünner Schicht ab und beeinflussen damit die Weichheit und den Griff der gewaschenen Textilien. Auf diese Weise Waschen und Weichmachen von Textilien in einem Vorgang zu verbinden ist unter anderem Gegenstand der bereits genannten DE OS 23 34 899. Die dort beschriebenen quellfähigen Smectite mit weichmachenden Eigenschaften finden auch in den erfindungsgemäßen Waschmitteln der vorliegenden Patentanmeldung Verwendung.

Waschmittel mit besonders wertvollen Eigenschaften enthalten das synthetische smectitähnliche Schichtsilikat der Formel I und den textilweichmachenden Smectit im Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 6. Innerhalb dieses Bereichs lassen sich Waschmittel mit besonders ausgewogenen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Waschleistung und Weichheitsleistung herstellen, wobei es möglich ist, Waschmittel mit sowohl guter Weichmachungsleistung als auch geringer Inkrustationsneigung zu formulieren. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die beiden Schichtsilikate der erfindungsgemäßen Waschmittel in einem innigen Gemisch vor. Ein derartiges inniges Gemisch ist beispielsweise herstellbar, indem man ein Vorgemisch bildet, das ein inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat der Formel I und ein textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 6 sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält. Die Hilfs- und Zusatzstoffe können verwendet werden, um dem innigen Gemisch der beiden Schichtsilikate besondere Eigenschaften, wie beispielsweise eine bestimmte Kornfestigkeit oder eine hohe Dispersionsfähigkeit in der Waschflotte zu verleihen. Entsprechende Vorgemische lassen sich durch bekannte Misch- und Aufbereitungsverfahren wie beispielsweise Granulieren oder Sprühtrocknen herstellen. Ein Waschmittelvorgemisch, enthaltend die beiden Schichtsilikate, und ein Waschmittel, das ein derartiges Vorgemisch enthält, sind daher weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung. Erfindungsgemäße Waschmittel enthalten insbesondere 2 bis 12 Gew.-% inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat der Formel I und 3 bis 15 Gew.-% textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp. Innerhalb dieses Rahmens lassen sich Waschmittel mit optimierten Eigenschaften herstellen.

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 ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) und das -monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z. B. der Perborax $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$. 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 persaure Salze, wie z.B. Caroate ($KHSO_5$), 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-methyldiamin bzw. -ethyldiamin oder das Tetraacetylglykoluril.

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

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können sowohl in teilchenförmiger, d.h. im allgemeinen durch Sprühtrocknung, Sprühkühlung oder durch Granulation hergestellten Ausführungsformen aber auch in flüssiger Form oder pastöser Form vorliegen. Bei der Herstellung flüssiger oder pastöser Formen verwendet man zusätzlich organische Lösungsmittel, beispielsweise niederer Alkohole, Etheralkohole oder Ketone mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

BeispieleBeispiel 1

5 616 g Magnesiumsulfatheptahydrat 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 enthielt. Es bildet 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 enthielt, zugegeben.

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

15 Die Analyse des erfindungsgemäßen Produktes 1 ergab folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

MgO: 22,8 %, Na_2O : 5,7 %, Al_2O_3 : 3,2 %, SiO_2 : 46,8 %, H_2O : 21,2 %.

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

20 Das trockene Produkt enthielt Schichtsilikat und Na-Sulfat im Gew.-Verhältnis 1 : 1.

Beispiel 2

25 Mit einem Waschmittel D der folgenden Zusammensetzung wurden Testgewebe 25 mal gewaschen und dann die Gewebeasche ermittelt:

8,0 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz

1,5 Gew.-% $\text{C}_{12/18}$ -Fettalkohol + 5 Mol Ethylenoxid $\text{C}_{12/14}$ -Fettalkohol + 3 Mol Ethylenoxid im Verhältnis 80 : 20

30 0,5 Gew.-% Talgalkohol + 14 Mol Ethylenoxid

2,4 Gew.-% Talgalkohol + 5 Mol Ethylenoxid

0,8 Gew.-% $\text{C}_{12/18}$ -Fettsäure-Na-Salz

2,75 Gew.-% Wasserglas 3,5 : 1

35 20,0 Gew.-% Na-Perborat-Tetrahydrat

1,5 Gew.-% TAED

25,0 Gew.-% Zeolith A

0,8 Gew.-% Na-Carbonat

0,75 Gew.-% CMC/MC

40 0,3 Gew.-% Phosphonat

4,0 Gew.-% synthetisches Schichtsilikat von Beispiel 1

8,0 Gew.-% natürlicher Montmorillonit (DTE)

("Dis-Thix-Extra" ^(R))

Rest Na-Sulfat, Wasser

45 Als Vergleich wurden entsprechend zusammengesetzte Waschmittel hergestellt, die A kein Schichtsilikat und B nur DTE, und C nur synthetisches Schichtsilikat gemäß Beispiel 1 enthielten. Die Waschmittel wurden durch Sprühtrocknung hergestellt und die Schichtsilikate anschließend untergemischt.

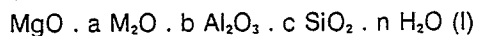
In einer automatischen Haushaltswaschmaschine (Miele W 433) wurden außerdem bei 60 °C im Einlaugen-Waschverfahren Testgewebe zur Prüfung der Weichmachung und der Primär-Waschleistung 50 gewaschen. Die Weichmachung wurde durch sensorische Prüfung von 5 geübten Personen geprüft, die Waschleistung durch Messung der Remission.

Das hinsichtlich Waschleistung, weichmachender Wirkung und Aschebildung am günstigsten beurteilte Produkt war das erfindungsgemäße Produkt D, während das in jeder Hinsicht am schlechtesten beurteilte Produkt das schichtsilikatfreie Produkt A war.

55 Vergleichbare Ergebnisse wie mit Produkt D erhielt man mit Waschmitteln, die gleichzeitig natürliche Smectite und synthetische Schichtsilikate in anderen Mengenverhältnissen und in anderen absoluten Mengen enthielten.

Ansprüche

1. Textilweichmachendes Waschmittel, enthaltend übliche Tenside, übliche Gerüststoffe und textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an inkrustationsinhibierenden synthetischen Schichtsilikaten mit smectitähnlicher Kristallphase 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, wobei das textilweichmachende Schichtsilikat in solchen Mengen vorliegt, daß eine merkliche Weichmachung der damit gewaschenen Textilien festgestellt wird und das inkrustationsinhibierende Schichtsilikat in solchen Mengen vorliegt, daß eine merkliche Inkrustationsverringerung festgestellt wird.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das synthetische smectitähnliche Schichtsilikat der Formel I und der textilweichmachende Smectit im Gewichtsverhältnis von $4 : 1$ bis $1 : 6$ vorliegen.

3. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es die beiden Schichtsilikate in innigem Gemisch miteinander enthält.

4. Waschmittelvorgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es ein inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat der Formel I und ein textilweichmachendes Schichtsilikat vom Smectittyp vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von $4 : 1$ bis $1 : 6$ sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Waschmittelvorgemisch nach Anspruch 4 enthält.

6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 12 Gew.-% inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat der Formel I und 3 bis 15 Gew.-% textilweichmachendes Schichtsilikat enthält.