

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 277 522
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **88100541.7**

51

Int. Cl. 4: **C11D 1/40 , C11D 3/12**

22

Anmeldetag: **16.01.88**

30

Priorität: **24.01.87 DE 3702068**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

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: **Upadek, Horst, Dr.**
Im Sandforst 26
D-4030 Ratingen 6(DE)
Erfinder: **Wichelhaus, Winfried, Dr.**
Stifterstrasse 3
D-4020 Mettmann(DE)

54

Textilien weichmachendes Waschmittel.

57

Das Waschmittel enthält übliche Tenside und übliche Gerüststoffe sowie eine Textilweichmacherkomponente aus einem oder mehreren tertiären Aminen mit wenigstens einer langkettigen Alkyl-oder Alkenylgruppe und einem synthetisch hergestellten Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und mit einem im Vergleich zu natürlichen Smectiten verringerten Quellvermögen in Wasser. Die Waschmittel haben eine gute weichmachende Wirkung und eine gute Reinigungswirkung; sie neigen nur in geringem Ausmaß zur Ablagerung auf den damit behandelten Geweben.

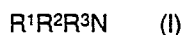
EP 0 277 522 A2

"Textilien weichmachendes Waschmittel"

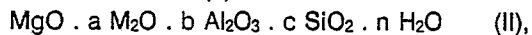
Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Waschmittel, das übliche Tenside und übliche Gerüststoffe sowie eine Textilweichmacherkomponente aus einem tertiären Amin und einem Schichtsilikat enthält.

Es sind zahlreiche Vorschläge bekannt, Textilwaschmittel mit einer weichmachenden Komponente auszurüsten, wodurch Textilien beim Waschen gleichzeitig eine den Griff der Textilien verbessernde Substanz aufnehmen. Die zum Weichmachen von Textilien im Spülgang des Waschprozesses am häufigsten verwendeten kationischen Verbindungen lassen sich in Waschmitteln mit einem üblichen Gehalt an anionischen Tensiden nicht verwenden, da die kationischen Weichmacher mit den anionischen Tensiden zu unwirksamen Verbindungen reagieren. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die kationischen Weichmacher durch nichtionische Weichmacher, die mit anionischen Tensiden nicht reagieren, zu ersetzen. Nichtionische Weichmacher erreichen aber in der Regel nicht die Wirksamkeit der bekannten kationischen Weichmacher. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 23 34 899 werden als Weichmachungskomponente für anionensidhaltige Waschmittel tonartige Schichtsilikate vom Smectittyp beschrieben. Waschmittel mit tonartigen Materialien haben aber tendenziell schlechtere Waschleistungen. Nach der Lehre der europäischen Patentschrift 11 340 wird dieser Nachteil vermieden, wenn man als Weichmachungskomponente eine Kombination einer bestimmten Klasse von tertiären Aminen und Smectite verwendet. In der älteren europäischen Patentanmeldung Nr. 86/109 717.8 werden smectitähnliche synthetische Schichtsilikate beschrieben, die in üblich zusammengesetzten Waschmitteln eine inkrustationsinhibierende Wirkung ausüben. Diese smectitähnlichen synthetischen Schichtsilikate besitzen kein ausgeprägtes Weichmachungsvermögen.

Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß Waschmittel mit einem Gehalt an üblichen Tensiden und üblichen Gerüststoffen sowie mit einer Textilweichmacherkomponente aus einem tertiären Amin und einer Schichtsilikat-Kombination besonders wertvolle Eigenschaften aufweisen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Textilien weichmachendes Waschmittel, enthaltend übliche Tenside und übliche Gerüststoffe sowie eine Textilweichmacherkomponente aus a) einem tertiären Amin der Formel



in der R^1 eine C_{10} -bis C_{24} -Alkyl- oder Alkenylgruppe, $R^2 = R^1$ oder eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe, R^3 eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe oder eine Mischung der genannten Amine und b) einem Schichtsilikat. Das Schichtsilikat ist ein inkrustationsinhibierendes synthetisches Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und mit der Oxidsummenformel (II)



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. Dieses synthetische Schichtsilikat ist in der älteren europäischen Patentanmeldung Nr. 86/109 717.8 beschrieben, auf deren Offenbarung im Rahmen dieser Patentanmeldung ausdrücklich Bezug genommen wird.

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

$a = 0,05$ bis $0,4$

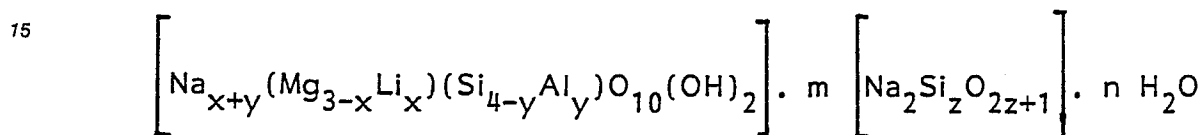
$b = 0$ bis $0,3$

$c = 1,2$ bis $2,0$

$n = 0,3$ bis $3,0$

Dabei steht in dieser Oxidsummenformel der Wassergehalt $n H_2O$ 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 Fehlernordnungen 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
- 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 abweichende Zusammensetzung der erfindungsgemäßen synthetischen Schichtsilikate und die damit im Zusammenhang stehende Fehlernordnung 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.

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.

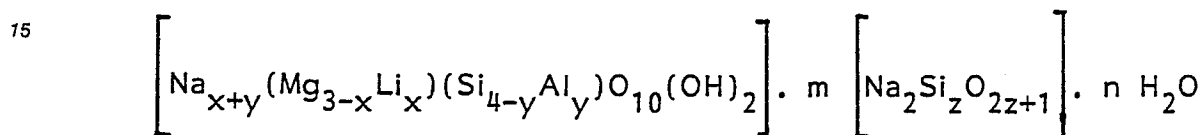
Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, ggf. auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉-bis C₁₅-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-bis C₁₈-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 C₁₂-bis C₁₈-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. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-bis C₂₀-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-

angegeben wird, läßt sich für die erfindungsgemäßen Schichtsilikate nur unter zusätzlichen Annahmen aufstellen. Die chemische Zusammensetzung der neuen Verbindungen weist allerdings mehr Na_2O und SiO_2 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 Fehlernordnungen 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 $0,1$
- $y = 0$ 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 abweichende Zusammensetzung der erfindungsgemäßen synthetischen Schichtsilikate und die damit im Zusammenhang stehende Fehlernordnung 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.

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. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} -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-

Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofurantricarbonsäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet wie 2,2'-Oxydbernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherete 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 Zelith-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 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 nichtkapillaraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobbernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

Geeignete Amine der Formel I sind solche, in denen R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_{12} -bis C_{22} -Alkylgruppen sind, vorzugsweise geradkettige Alkylgruppen und R^3 ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl. Geeignete Amine sind beispielsweise Didecylmethylamin, Dilaurylmethylamin, Dimyristylmethylamin, Dicytylmethylamin, Distearylmethylamin, Diarachedylmethylamin, Dibehenylmethylamin, Ditalgalkylmethylamin, Talgalkyldimethylamin sowie die entsprechenden Ethylamine, Propylamine und Butylamine. Besonders bevorzugt ist Ditalgalkylmethylamin.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Waschmittel das tertiäre Amin und das Schichtsilikat im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3. Besonders geeignete Schichtsilikate der Oxidsummenformel II sind solche, in denen $a = 0,15$ bis $0,30$; $b = 0$ bis $0,10$ und $c = 1,3$ bis $1,5$ beträgt. Vorzugsweise ist dabei das Verhältnis von a/b gleich oder größer 3. Die aus tertiärem Amin und Schichtsilikat bestehende Textilweichmacherkomponente ist in dem erfindungsgemäßen Waschmittel in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel enthalten.

Waschmittel mit besonders wertvollen Eigenschaften enthalten zusätzlich wenigstens eine wasserlösliche oder wasserunlösliche quartäre Ammoniumverbindung der Formel III

$\text{R}^4 \text{ R}^5 \text{ R}^6 \text{ R}^7 \text{ N}^+ \text{ A}^-$ (III),

worin R^4 eine C_{10} -bis C_{24} -Alkyl- oder Alkenylgruppe, $\text{R}^5 = \text{R}^4$ oder eine C_1 -bis C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, $\text{R}^5 = \text{R}^6$ oder eine C_1 -bis C_4 -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe und A ein Dielektroneutralität herstellendes Anion bedeuten, wobei die Menge der quartären Ammoniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen Waschmittel vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel ausmacht.

Waschmittel mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen zusätzlichen quartären Ammoniumverbindungen zeichnen sich durch weiter verbesserte weichmachende Leistung und verbesserte Reinigungsleistung aus. Das vorzugsweise eingesetzte Ditalgalkylmethylamin ist in dem erfindungsgemäßen Waschmittel vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, enthalten. Größere Mengen als 15 Gew.-% bewirken keine verbesserte Weichmachungswirkung. Ein merklicher, wenn auch geringer Effekt wird schon mit Mengen von 0,5 Gew.-% erzielt, wobei je nach der gewünschten Stärke des Effekts auch mehr als 0,5 Gew.-% eingesetzt werden können. Die Größe des Effekts ist aber nicht nur von der Menge des eingesetztenamins, sondern auch von der übrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Waschmittels abhängig.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Waschmittel die Textilweichmacherkomponente aus dem tertiären Amin und dem Schichtsilikat in Form einer innigen Mischung, die dadurch hergestellt worden ist, daß man das geschmolzene Amin mit dem pulverförmigen Schichtsilikat vorzugsweise in Mengenverhältnissen im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 vermischte. Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Textilweicherkomponente aus a) einem tertiären Amin der Formel I und b) einem Schichtsilikat, das ein inkrustationsinhibierendes Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und mit der Oxidsummenformel II darstellt. Der Zusatz einer derart separat hergestellten Textilweichmacherkomponente zu einem Waschmittel mit einem Gehalt an üblichen Tensiden und üblichen Gerüststoffen führt zu einem Waschmittel mit ausgeprägter textilweichmachender Wirkung und einer inkrustationsinhibierenden Wirkung.

Zur weiteren Verbesserung der Waschlleistung kann das Waschmittel zusätzlich noch quartäre Ammoniumverbindungen enthalten. Setzt man als quartäre Ammoniumverbindungen eine Verbindung mit zwei langen C₁₀-bis C₂₄-Alkyl-oder Alkenylresten ein, wobei diese langen Reste geradkettig oder verzweigt sein können sowie durch Amid-, Ester-oder Ethergruppen unterbrochen sein können, zeichnen sich die Waschmittel durch eine weiter gesteigerte weichmachende Wirkung aus. Zur Verbesserung der Reinigungsleistung ist der Zusatz von Lauryltrimethylammoniumsalz, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, von Vorteil.

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 H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO₂ · H₂O₂ · 3 H₂O) und das -monohydrat (NaBO₂ · H₂O₂) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H₂O₂ liefernde Borate brauchbar, z. B. der Perborax Na₂B₄O₇ · 4 H₂O. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxypropylphosphate, Citratperhydrate, Harnstoff/H₂O₂-oder Melamin/H₂O₂-Verbindungen sowie durch H₂O₂ liefernde persäure Salze, wie z.B. Caroate (KHSO₅), 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 H₂O₂ 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 Tetraacetylglykyluril.

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. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, zusätzlich zu den beschriebenen Schichtsilikaten mit geringem Quellvermögen hochquellfähige Schichtsilikate vom Smectittyp mit einzusetzen. Durch einen Zusatz an Smectiten kann die weichmachende Wirkung der erfindungsgemäßen Waschmittel auf die Anwendung bei unterschiedlichen Waschttemperaturen und unterschiedlichen Textilmaterialien optimiert werden.

Beispiel 1

Aus einer wäßrigen Magnesiumsulfatheptahydrat-Lösung und einer wäßrigen Natriumsilikat (SiO₂ : Na₂O = 3,5)-Lösung wurde durch Vermischen eine feinteilige Suspension hergestellt, die man mit Natronlauge, Hydrargillit, welcher 63 Gew.-% Al₂O₃ enthielt, und Wasser vermischte. Die Ansatzverhältnisse wurden so

gewählt, daß auf 1 Mol MgO 1.4 Mole Na₂O, 0.05 Mole Al₂O₃, 1.5 Mole SiO₂ und 50 Mole Wasser entfielen. Dieses Gemisch wurde in einem Rührautoklaven innerhalb von 20 Minuten auf 190 °C erhitzt und 6,5 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 100 °C wurde das entstandene Schichtsilikat von der Mutterlauge abfiltriert und der Filterkuchen so lange mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser kein Sulfat mehr nachweisbar war. Nach dem Trocknen bei 100 °C erhielt man ein Schichtsilikat mit folgender Zusammensetzung der Oxide:

MgO . 0,25 Na₂O . 0,052 Al₂O₃ . 1,42 SiO₂ . 1,35 H₂O

10 Beispiel 2

Auf das Schichtsilikat von Beispiel 1 wurde unter Bewegung des Schichtsilikats durch Erhitzen aufgeschmolzenes Ditalgalkylmethylamin (Gew.-Verhältnis = 1 : 1) aufgesprüht. Zu einem Waschmittel der folgenden Zusammensetzung wurden 10 Gew.-% Amin/Schichtsilikat-Gemisch zugesetzt, so daß das Waschmittel je 5 Gew.-% Amin und Schichtsilikat enthielt:

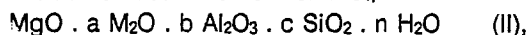
- 8,0 Gew.-% Na-Alkylbenzolsulfonat
- 2,4 Gew.-% Talgalkohol + 5 Mol Ethylenoxid
- 0,5 Gew.-% Talgalkohol + 14 Mol Ethylenoxid
- 20 1,5 Gew.-% Kokosalkohol + 4 Mol Ethylenoxid
- 0,8 Gew.-% C₁₆-bis C₂₂-Fettsäure, Na-Salz
- 25,0 Gew.-% Zeolith A
- 4,0 Gew.-% Polycarboxylat
- 5,0 Gew.-% Soda
- 25 1,5 Gew.-% Wasserglas
- 22,5 Gew.-% Na-Perborattetrahydrat
- 0,8 Gew.-% MC/CMC
- Rest Gew.-% Na-Sulfat

Zum Vergleich wurde ein Waschmittel ohne Schichtsilikat aber mit der gleichen Menge Amin hergestellt, bei dem anstelle des Schichtsilikats der Na-Sulfat-Anteil entsprechend erhöht war. Mit beiden Waschmitteln wurden Testgewebe aus Baumwollfrottier, Molton, Polyester/Baumwolle, die zuvor 5 mal mit einem handelsüblichen Vollwaschmittel vorgewaschen worden waren, 1 mal in einer automatischen Trommelwaschmaschine (Siemens, Siewamat 570) bei 60 °C im Einlaugenverfahren mit einer Dosierung von 252 g pro 3,5 kg Textilien gewaschen, 24 Stunden an der Luft hängend getrocknet und anschließend die Weichheit der Testgewebe durch fünf in der Beurteilung geübte Personen auf ihre Weichheit geprüft. Über alle geprüften Gewebe gemittelt, wurden die mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel gewaschenen Textilien als deutlich weicher beurteilt als das nur Amin enthaltende Vergleichswaschmittel. Die Reinigungsleistung beider Waschmittel war gleich.

40

Ansprüche

1. Textilien weichmachendes Waschmittel, enthaltend übliche Tenside und übliche Gerüststoffe sowie eine Textilweichmacherkomponente aus a) einem tertiären Amin der Formel I R¹R²R³N, in der R¹ eine C₁₀-bis C₂₄-Alkyl-oder Alkenylgruppe, R² = R¹ oder eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe, R³ eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe oder eine Mischung der genannten Amine und b) einem Schichtsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat ein inkrustationsinhibierendes synthetisches Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und mit der Oxidsummenformel II ist,



50 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.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das tertiäre Amin und das Schichtsilikat im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3 enthält.

55 3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es die aus tertiärem Amin und Schichtsilikat bestehende Textilweichmacherkomponente in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% enthält.

4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich wenigstens eine wasserlösliche oder wasserunlösliche quartäre Ammoniumverbindung der Formel III $R^4R^5R^6R^7N^+ A^-$, worin R^4 eine C_{10} -bis C_{24} -Alkyl-oder Alkenylgruppe, $R^5 = R^4$ oder eine C_1 -bis C_4 -Alkyl-oder Hydroxyalkylgruppe, $R^6 = R^5$ oder eine C_1 -bis C_4 -Alkyl-oder Hydroxyalkylgruppe und A^- ein die Elektroneutralität herstellendes Anion bedeuten, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, enthält.
5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als tertiäres Amin Ditalgalkylmethylamin, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, enthält.
6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Textilweichmacherkomponente aus tertiärem Amin und Schichtsilikat, hergestellt durch innige Vermischung des geschmolzenenamins mit dem pulverförmigen Schichtsilikat, vorzugsweise in Mengenverhältnissen im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2, enthält.
7. Textilweichmacherkomponente aus a) einem tertiären Amin der Formel I und b) einem Schichtsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat ein inkrustationsinhibierendes synthetisches Schichtsilikat mit smectitähnlicher Kristallphase und mit der Oxidsummenformel 11 ist.
8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als quartäre Ammoniumverbindung der Formel III Lauryltrimethylammoniumsalz, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55