

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 88101001.1

⑸ Int. Cl.4: **C11D 3/12** , **C11D 1/48**

⑱ Anmeldetag: 25.01.88

⑳ Priorität: 02.02.87 DE 3702968

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.88 Patentblatt 88/32

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

⑦ Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑧ Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr.**
Schubertweg 1
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: **Nüsslein, Hans, Dr.**
Ludwig-Wolker-Strasse 25
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Casper, Hannelore**
Lindenstrasse 12
D-4006 Erkrath(DE)

⑤④ **Weichmachendes Waschmittel.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen, die eine Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten enthalten. Die Fettsäurekondensationsprodukte werden durch Umsetzung von Triglyceriden aus Fettsäuren und Hydroxyalkylpolyaminen hergestellt. Erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen weisen sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Waschttemperaturen eine ausgezeichnete Weichheitsleistung auf. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen zeigen sich synergistische Weichheitseffekte bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Kombinationen.

EP 0 277 571 A2

"Weichmachendes Waschmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein phosphatreduziertes, körniges, gerüststoffhaltiges Waschmittel mit verbesserten Weichmachereigenschaften durch die Verwendung einer Kombination von natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten, die durch Umsetzung von Triglyceriden mit Hydroxyalkylpolyaminen hergestellt werden.

Phosphatreduzierte Waschmittel, die Schichtsilikate als Textilweichmacher bzw. Cobuilder enthalten, sind bekannt.

EP-A-26 529 beschreibt ein Waschmittel, das neben Schichtsilikaten anionische Tenside sowie kationische Salze von primären, sekundären oder tertiären Alkylaminen oder wasserlösliche, quartäre Ammoniumverbindungen enthält. Die Verwendung derartiger Tensidgemische in Waschmittelrezepturen kann das Waschergebnis verschlechtern, da sich die kationischen und anionischen Tenside in ungewünschter Weise miteinander umsetzen.

H. Schott, Journal of American Chemical Society, Vol. 45, 1968, S. 414 beschreibt, daß Waschmittel auf der Basis von Nonionics und Schichtsilikat auf Cellulosefasern (Baumwolle) nicht die erwartete Ablagerung des Schichtsilikates zum Zwecke des Weichmachens hervorrufen.

Die DE-OS 23 34 899 beschreibt körnige, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen, die unter anderem Schichtsilikate enthalten. Dem Fachmann ist bekannt, daß Schichtsilikate lediglich im Hochtemperaturbereich bei 60 bis 95 °C eine ausreichende weichmachende Wirkung besitzen. Bei niedrigeren Temperaturen, wie beispielsweise in der Handwäsche oder bei der Verwendung von Feinwaschmitteln bei 40 bis 60 °C, zeigen Schichtsilikate eine deutlich verschlechterte weichmachende Wirkung.

Die DE-PS-19 22 046 beschreibt Waschmittel und Waschhilfsmittel, die neben einer üblichen Tensidbasis als Textilweichmacher Fettsäurekondensationsprodukte enthalten, die durch Umsetzung von Triglyceriden aus höheren Fettsäuren mit einem Hydroxyalkylpolyamin hergestellt werden. Derartige Textilweichmacher zeigen insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise in der Handwäsche, eine ausreichende textilweichmachende Wirkung.

Demgegenüber hat sich die vorliegende Erfindung zur Aufgabe gemacht, körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die sowohl bei niedrigen Waschttemperaturen als auch bei hohen Waschttemperaturen eine ausgezeichnete textilweich-

machende Wirkung zeigen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "phosphatreduziert", daß erfindungsgemäße Waschmittel höchstens 30 Gew.-% Tripolyphosphat enthalten, aber auch völlig phosphatfrei sein können.

Die vorgenannte Aufgabe wird durch körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen gelöst, die eine Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten enthalten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei der Verwendung einer Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten, die durch Umsetzung von Triglyceriden aus Fettsäuren und Hydroxyalkylpolyaminen hergestellt worden sind, in körnigen, phosphatreduzierten, gerüststoffhaltigen Waschmittelzusammensetzungen eine synergistische, d.h. überadditive Wirkung der beiden Bestandteile der Kombination zu beobachten war.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine Kombination aus

a) 4 bis 20 Gew.-% natürliche Schichtsilikate und

b) 0,3 bis 10 Gew.-% Fettsäurekondensationsprodukte, hergestellt durch Umsetzung von Triglyceriden aus Fettsäuren mit Hydroxyalkylpolyaminen, enthalten.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination besteht insbesondere darin, daß die textilweichmachende Wirkung sowohl bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise in der Handwäsche, oder auch bei hohen Temperaturen zu beobachten ist.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, daß sie vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% natürliche Schichtsilikate enthalten.

Die DE-PS 23 34 899 beschreibt in Spalte 4 unter der Überschrift "Tonverbindungen" natürliche Schichtsilikate, die den Kombinationen der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen zugrunde gelegt werden. Auf diese Aufzählung der Schichtsilikate wird ebenso ausdrücklich Bezug genommen, wie auf die Aufzählung der Bentonite (Smectite) der EP-A-26 529. Insbesondere bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind zudem natürliche Schichtsilikate, die aus der Montmorillonite, Volchonskoite, Neutronite, Hectorite, Smectite und Saconite umfassenden Gruppe ausgewählt sind.

Bei einer Verwendung von mehr als 6 Gew.-%

Fettsäurekondensationsprodukten in den erfindungsgemäßen Kombinationen kann die Waschkraft der Waschmittelzusammensetzungen leicht abnehmen. Demgemäß ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darauf ausgerichtet, daß die Kombination vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% Fettsäurekondensationsprodukte enthält. Ein derartiger Gehalt an Fettsäurekondensationsprodukten ist insbesondere für die Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen in Feinwaschmitteln im Temperaturbereich von 40 bis 60 °C geeignet. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen für die Hand wäsche ist jedoch bevorzugt, daß die Kombination bis zu 10 Gew.-% der Fettsäurekondensationsprodukte enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten zu Fettsäurekondensationsprodukten im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 2 eingestellt wird. Durch die erfindungsgemäße Einstellung des Gewichtsverhältnisses wird sowohl bei niedriger als auch bei hoher Temperatur eine ausgezeichnete textilweichmachende Wirkung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen erreicht.

Die in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen verwendeten Fettsäurekondensationsprodukte enthalten üblicherweise Fettsäuretriglyceride, da die Fettsäurekondensationsprodukte durch Umsetzung von Triglyceriden aus Fettsäuren mit Hydroxyalkylpolyamin hergestellt werden. Üblicherweise werden die Fettsäurekondensationsprodukte durch Umsetzung von Triglyceriden aus höheren Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und zu wenigstens 50 % aus solchen mit 16 bis 24 C-Atomen pro Fettsäurerest mit Hydroxyalkylpolyaminen hergestellt, die wenigstens zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome besitzen, mit der Maßgabe, daß bei der Umsetzung, bezogen auf 1 Mol Hydroxyalkylpolyamin, für jede darin vorhandene primäre und sekundäre Aminogruppe und jede Hydroxylgruppe 1/3 Mol Fettsäuretriglycerid zur Umsetzung gelangt. Die Herstellung derartiger Fettsäurekondensationsprodukte und die Gehalte an Fettsäuretriglycerid sind der DE-PS 19 22 046 zu entnehmen, die somit Bestandteil dieser Beschreibung ist.

Vorzugsweise sind körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß das Fettsäurekondensationsprodukt durch die Umsetzung von einem Mol gehärtetem Talg und ein-

em Mol Hydroxyethylethylendiamin hergestellt wird.

Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen weniger als 20 Gew.-% an Phosphaten. Da aufgrund von Umweltschutzbestrebungen eine möglichst weitgehende Verringerung des Phosphatgehalts in Waschmittelzusammensetzungen angestrebt wird, ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darauf gerichtet, daß körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen phosphatfrei sind.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten kann nach herkömmlichen Techniken zur Herstellung von Waschmitteln erfolgen, z.B. durch Heißerstäubung zusammen mit anderen Waschmittelkomponenten, durch Granulierung zusammen mit festen und/oder flüssigen Waschmittelbestandteilen bzw. durch nachträgliches Aufbringen auf feste Waschmitteleile (z.B. Sprühpulver, Granulat, Zeolith, Schichtsilikat). Eine besonders bevorzugte Verfahrensvariante stellt die Herstellung der Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten durch Aufsprühen des Fettsäurekondensationsproduktes auf die natürlichen Schichtsilikate dar. Diese können dann bekannten Waschmitteln als Waschmitteladditiv zugesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmitteladditiv aus a) natürlichen Schichtsilikaten und b) Fettsäurekondensationsprodukt, und zwar im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 2. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination als Waschmitteladditiv in Feinwaschmitteln und/oder Neutralwaschmitteln.

Neben der Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten können erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen weitere Buildersubstanzen, Gerüstsubstanzen, Tenside, Seifen, nichttensidartige Schauminhibitoren sowie Schmutzträger enthalten.

Die Builderbestandteile, die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein können, werden im folgenden näher beschrieben:

Als organische und anorganische Buildersubstanzen eignen sich schwachsauer, 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 z.B. Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure, 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-diphosphonsäuren, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonensäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonensäure.

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, Benzolhexacarbonensäure und Tetrahydrofurantriacarbonensäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonensäuren, z.B. Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethoxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 350 und etwa 1 500 000 in Form wasserlöslicher Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht im Bereich von bis 175 000 und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Polyacrylsäure, Poly-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-A-Typ.

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

dere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende 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 nichtkapillarraktiven 2 bis 9 Kohlenstoffatome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonensäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobernsteinsäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder der Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoffe geeignet.

Tenside, die als weitere Komponenten in vorliegenden Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein können, besitzen im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende 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 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 aliphatischen C-Atomen.

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

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉₋₁₅-Alkyl), Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von alpha-Sulfofettsäuren, z.B. die -sulfonierten 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 Fettsäurealkoholen, wie z.B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀₋₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen 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, -glycolate, -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 und Fettsäuren verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z.B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 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 Alkylpolypropylenglykole 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. N-alkoxylierte Fettsäureamide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht unter dem Begriff der nichtionischen Tenside verstanden.

Bei den gegebenenfalls verwendeten zwitterionischen Tensiden handelt es sich bevor-

zugt um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C₈-C₁₈-Rest besteht und ein weiterer eine anionische, wasserlöslich machende 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-dimethylammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man beispielsweise durch Mitverwendung von Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an; Seifen der gesättigten und ungesättigten C₁₂₋₂₄-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserunlösliche, meist aliphatische C₈-C₂₂-Kohlenstoffreste enthaltende Verbindungen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind z.B. die N-Alkylaminotriazine, d.h. Umsetzungsprodukte von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines Mono- oder Dialkylamins mit im wesentlichen 8 bis 18 C-Atomen 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 C₁₈-C₄₀-Ketone, wie z.B. Stearon, die Fettketone aus gehärteter Tranfettensäure oder Talgfettensäure, sowie ferner die Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb 100°C und Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können zusätzlich Bleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO₂ · H₂O₂ · 3H₂O) und das -monohydrat (NaBO₂ · H₂O₂) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H₂O₂ liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax Na₂B₄O₇ · 4H₂O₂. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyphosphate, Citratperhydrate, Harnstoff/H₂O₂- oder Melamin/H₂O₂-Verbindungen sowie durch H₂O₂ liefernde persaurige Salze wie z.B. Caroate (KHSO₅), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Da die erfindungsgemässen Waschmittel insbesondere zum Waschen bei niedrigen Wa-

schttemperaturen 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-Acryl- bzw. O-Acyl-Verbindungen. Brauchbare Verbindungen sind unter anderem N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -ethylendiamin oder das Tetraacetylglukoluril.

Als weitere Komponente können die Wasch- und Reinigungsmittel 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.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 % Alkylbenzolsulfonat,
4,0 % C_{15-18} -Fettalkohol-5 EO/ C_{16-18} -Fettalkohol-10 EO (50 : 50),
1,0 % C_{12-18} -Fettsäure-Na-Salz,
1,4 % Polycarbonsäure,
3,5 % Wasserglas, Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 3,35$,
0,7 % Celluloseethermischung,
0,3 % Parfum,
0,2 % Protease,
16,0 % Tripolyphosphat,
15 % Schichtsilikat (Altonit),
5 % Fettsäurekondensationsprodukt und Rest Natriumsulfat, Wasser und Salz.

Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan CP 5®, BASF) in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht.

Das Fettsäurekondensationsprodukt wurde gemäß der DE-PS 19 22 046, Spalte 17, Zeile 67 ff aus gehärtetem Rindertalg und n-Hydroxyethylendiamin hergestellt. Das

Fettsäurekondensationsprodukt hat demgemäß die in der DE-PS 19 22 046 genannte Zusammensetzung.

Mit der oben genannten Waschmittelzusammensetzung wurden Waschversuche durchgeführt.

Mit Staub/Hautfett künstlich angeschmutzte Prüftextilien aus Molton/Frottier bzw. Polyesterfasern wurden bei 40 °C und 60 °C sowie Wolle bei 30 °C in einer automatischen Haushalts-Trommelwaschmaschine (Typ Miele W 433) mit den Programmen "Feinwäsche" bzw. "Wolle" zusammen mit normal verschmutzter Haushaltswäsche gewaschen. Die Waschleistung wurde durch Messung der Remission ermittelt, die Weichheit der gewaschenen und getrockneten Textilien durch sensorische Beurteilung von 5 in dieser Beurteilung geübten Personen geprüft.

Beispiel 2

Es wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 % Alkylbenzolsulfonat,
4,0 % C_{15-18} -Fettalkohol-5 EO/ C_{16-18} -Fettalkohol-10 EO (50 : 50),
1,0 % C_{12-18} -Fettsäure-Na-Salz,
1,4 % Polycarbonsäure,
3,5 % Wasserglas, Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 3,35$,
0,7 % Celluloseethermischung,
0,3 % Parfum,
0,2 % Protease,
10 % Zeolith,
15 % Schichtsilikat,
5 % Fettsäurekondensationsprodukt und Rest Natriumsulfat, Wasser und Salz.

Als Fettsäurekondensationsprodukt diente das gemäß Beispiel 1 hergestellte.

Mit der oben genannten Waschmittelzusammensetzung wurden Waschversuche wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 % Alkylbenzolsulfonat,
4,0 % C_{15-18} -Fettalkohol-5 EO/ C_{16-18} -Fettalkohol-10 EO (50 : 50),
1,0 % C_{12-18} -Fettsäure-Na-Salz,
1,4 % Polycarbonsäure,
3,5 % Wasserglas, Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 3,35$,
0,7 % Celluloseethermischung,
0,3 % Parfum,

0,2 % Protease,
16,0 % Tripolyphosphat,
5 % Fettsäurekondensationsprodukt und
Rest Natriumsulfat, Wasser und Salze.

Als Fettsäurekondensationsprodukt diente das gemäß Beispiel 1 hergestellte.

Mit der oben genannten Waschmittelzusammensetzung wurden Waschversuche wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

7,0 % Alkylbenzolsulfonat,
4,0 % C₁₅₋₁₈-Fettalkohol-5 EO/C₁₆₋₁₈-Fettalkohol-10 EO (50 : 50),
1,0 % C₁₂₋₁₈-Fettsäure-Na-Salz,
1,4 % Polycarbonsäure,
3,5 % Wasserglas, Verhältnis Na₂O : SiO₂ = 3,35,
0,7 % Celluloseethermischung,
0,3 % Parfum,
0,2 % Protease,
16,0 % Tripolyphosphat,
15 % Schichtsilikat und
Rest Natriumsulfat, Wasser und Salze.

Mit der oben genannten Waschmittelzusammensetzung wurden Waschversuche wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bei den durchgeführten Waschversuchen zeigte sich, daß eine Rezeptur auf der Basis von Schichtsilikat und eine Rezeptur auf der Basis von Fettsäurekondensationsprodukt nicht in der Lage ist, eine entsprechende Weichheitsleistung wie durch die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen zu erreichen. Die mit den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen erzielten Weichheitsleistungen liegen über den additiven Werten bei der Summierung der Weichheitsleistungen der beiden Vergleichsbeispiele.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Kombination konnte somit sowohl in phosphatreduzierten als auch in phosphatfreien Waschmittelzusammensetzungen nachgewiesen werden.

Ansprüche

1. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus

a) 4 bis 20 Gew.-% natürliche Schichtsilikate und

b) 0,4 bis 10 Gew.-% Fettsäurekondensationsprodukte, hergestellt durch Umsetzung von Triglyceriden aus Fettsäuren mit Hydroxyalkylpolyaminen enthalten.

2. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 15 Gew.-% natürliche Schichtsilikate enthalten.

3. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die natürlichen Schichtsilikate ausgewählt sind aus der Montmorillonite, Volchonskoite, Nontronite, Hectorite, Smectite und Saucnite umfassenden Gruppe.

4. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 6 Gew.-% Fettsäurekondensationsprodukte enthalten.

5. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten zu Fettsäurekondensationsprodukten im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 2 eingestellt wird.

6. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurekondensationsprodukte durch Umsetzung von Triglyceriden aus höheren Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und zu wenigstens 50 % aus solchen mit 16 bis 24 C-Atomen pro Fettsäurerest mit Hydroxyalkylpolyaminen, die wenigstens eine Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Dihydroxypropylgruppe und wenigstens zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome besitzen, mit der Maßgabe, daß bei der Umsetzung, bezogen auf ein Mol Hydroxyalkylpolyamin, für jede darin vorhandene primäre und sekundäre Aminogruppe und jede Hydroxylgruppe 1/3 Mol Fettsäuretriglycerid zur Umsetzung gebracht wird.

7. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fettsäurekondensationsprodukt durch die Umsetzung aus einem Mol gehärtetem Talg und einem Mol Hydroxyethylethylendiamin hergestellt wird.

8. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphatgehalt weniger als 20 Gew.-% beträgt.

9. Körnige, phosphatreduzierte, gerüststoffhaltige Waschmittelzusammensetzungen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschmittelzusammensetzung phosphatfrei ist.

5

10. Verfahren zur Herstellung einer Kombination aus natürlichen Schichtsilikaten und Fettsäurekondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fettsäurekondensationsprodukt auf die natürlichen Schichtsilikate aufsprüht.

10

11. Kombination aus a) natürlichen Schichtsilikaten und b) Fettsäurekondensationsprodukten, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 2.

15

12. Verwendung der Kombination nach Anspruch 11, als Waschmitteladditiv in Feinwaschmitteln und/oder Neutralwaschmitteln.

20

25

30

35

40

45

50

55

8