



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90109415.1**

Int. Cl.⁵: **C11D 3/12**

Anmeldetag: **18.05.90**

Priorität: **24.06.89 DE 3920704**

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 64
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.91 Patentblatt 91/01

Erfinder: **Dany, Franz-Josef, Dr.**
Heddinghovener Strasse 47
D-5042 Erftstadt(DE)

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

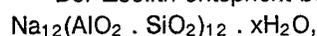
Erfinder: **Gohla, Werner**
Rathausstrasse 73
D-5216 Niederkassel(DE)
Erfinder: **Schimmel, Günther, Dr.**
Ehrenstrasse 16
D-5042 Erftstadt(DE)

Builder für Textilwaschmittel.

Es wird ein Builder für Textilwaschmittel angegeben, welcher aus einem Gemisch von 20 bis 80 Gew.-% kristallinem Natriumschichtsilikat und 20 bis 80 Gew.-% Zeolith besteht.

Das kristalline Natriumschichtsilikat hat bevorzugt ein Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1.

Der Zeolith entspricht bevorzugt der Formel



worin x eine ganze Zahl von 20 bis 30 ist.

EP 0 405 122 A2

BUILDER FÜR TEXTILWASCHMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft Builder für Textilwaschmittel zum Waschen von Grob-, Weiß- und Buntwäsche in Waschautomaten.

Geeignete Waschmittel für Waschautomaten bestehen aus einer Kombination von Tensiden als waschaktive Substanzen, Bleichmitteln, Wasserglas, Dispergatoren und den sogenannten Buildern, die einerseits eine Gerüststoff-Funktion übernehmen, andererseits durch Bindung der Wasserhärte Inkrustierungen von anorganischen und organischen Bestandteilen auf dem Waschgut verhindern und dadurch die Lebensdauer der Textilien erhöhen und ein angenehmes Tragegefühl auf der Haut bewirken.

Geeignete Builder sind Alkaliphosphate, vor allem Natrium-Tripolyphosphat, Zeolith A und Alkalisilikat, insbesondere kristallines Natriumschichtsilikat.

Alkaliphosphate werden in bestimmten Regionen wegen der Eutrophierungsgefahr langsam fließender Gewässer und Seen den Waschmitteln nicht mehr zugesetzt, obwohl gerade Alkaliphosphate ausgezeichnete Buildereigenschaften haben.

In der US-A-4 274 975 ist eine Waschmittelzusammensetzung beschrieben, bei der als Builder insbesondere Zeolith der Formel $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin x eine ganze Zahl von etwa 20 bis 30 ist, eingesetzt wird.

Nachteilig ist bei der Verwendung von Zeolith als Builder der beschleunigte Abbau des Bleichmittels während der Lagerzeit des Waschmittels sowie Inkrustation des Waschgutes im Verlaufe von mehreren Waschvorgängen durch anorganische und organische Bestandteile. Durch einen relativ hohen Anteil an Polycarboxylaten in zeolithhaltigen Waschmitteln können die Inkrustationen teilweise unterdrückt werden. Dafür muß dann aber ein unerwünscht hoher Polycarboxylatgehalt im Abwasser in Kauf genommen werden. Auf den Abbau des Bleichmittels hat ein erhöhter Polycarboxylatgehalt keinen Einfluß.

In der US-A-4 728 443 werden Waschmittel beschrieben, in welchen als Builder kristalline Schichtkieselsäuren oder deren Alkalisalze der Formel $\text{M}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin $x > 7,0$, M = Na, K oder H und y = 0 bis 25 bedeuten, eingearbeitet sind. Nachteilig bei diesen Buildern ist das geringe Ca-Härte-Bindevermögen, das eine Inkrustation mit Ca-Salzen auf dem Waschgut nicht ausreichend verhindert. Diese Builder besitzen ein sehr hohes Mg-Härte-Bindevermögen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Builder anzugeben, mit Hilfe dessen ein Textilwaschmittel herstellbar ist, dessen Bleichwirkung während der Lagerung weitgehend erhalten bleibt, das eine verstärkte Reinigungswirkung hat und bei dem bei kleiner Polycarboxylatdosierung nur eine geringfügige Inkrustation auf dem Waschgut erfolgt.

Die Erfindung, mit der die Aufgabenstellung überraschend gelöst und die geschilderten Nachteile vermieden werden, betrifft Builder für Textilwaschmittel, welche aus einem Gemisch von 20 bis 80 Gew.-% kristallinem Natriumschichtsilikat und 20 bis 80 Gew.-% Zeolith bestehen.

Die erfindungsgemäßen Builder für Textilwaschmittel können weiterhin bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) der Buildergehalt im Textilwaschmittel 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, beträgt;
- b) ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 eingesetzt wird;
- c) ein Zeolith der Formel $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin x eine ganze Zahl von 20 bis 30 ist, eingesetzt wird;
- d) sie mit einer Primär-Teilchengröße von 0,01 bis 1000 μm , insbesondere von 1 bis 20 μm , eingesetzt werden;
- e) sie zusammen mit bis zu 2,0 Gew.-% Polycarboxylat, bezogen auf das Textilwaschmittel, als dispergierendem Cobuilder eingesetzt werden;
- f) sie zusammen mit anorganischen und/oder organischen Phosphaten und/oder Phosphonaten, Boraten, Zitraten, Gluconaten, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Iminodiessigsäure bzw. deren Alkalisalzen in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Textilwaschmittel, eingesetzt werden;
- g) sie zusammen mit den übrigen Inhaltsstoffen des Textilwaschmittels nach dem Sprühnebelmischverfahren durch Aufdüsen von wäßrigem Bindemittel, insbesondere Wasserglas und/oder Celluloseether, im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm agglomeriert werden.

Geeignete kristalline Natriumschichtsilikate haben eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 100 mmol $\text{Na}^+ / 100\text{ g}$ wasserfreie Substanz und können aus natürlich vorkommenden Alkalisilikaten wie Natrosilit ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oder Revdite ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ausgewählt werden. Im allgemeinen werden jedoch synthetisch hergestellte Schichtsilikate bevorzugt, insbesondere solche, die gemäß EP-A-0 293 640 erhalten werden.

Geeignete Zeolithe haben eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 100 mmol $\text{Na}^+ / 100\text{ g}$ wasser-

freie Substanz, wie beispielsweise natürlich vorkommender Chabasit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dessen Calciumanteil durch Natrium ausgetauscht ist.

Im allgemeinen werden jedoch synthetisch hergestellte Zeolithe bevorzugt, insbesondere die gemäß der US-A-4 274 975 erhalten werden.

5 Das Schichtsilikat und der Zeolith entfalten als Buildergemische eine synergistische Wirkung, durch die einerseits die Zersetzung des Bleichmittels während der Lagerung darauf basierender Waschmittelformulierungen stark verlangsamt wird und andererseits eine Inkrustation des Waschgutes mit Calcium- und Magnesiumsalzen wirkungsvoll verhindert wird.

10 Als Tenside haben sich bei dem erfindungsgemäßen Textilwaschmittel Carboxylate (Seifen), Alkansulfonate, Laurylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Alkylphenolpolyglykolether oder das Kondensationsprodukt von Polypropylenglykol mit 8 mol Ethylenoxid bewährt.

Als Bleichmittel sind Natriumperborat-Tetrahydrat ($\text{NaBO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Natriumperborat-Monohydrat ($\text{NaBO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) oder Natriumpercarbonat ($2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) geeignet.

15 Textilwaschmittel mit dem erfindungsgemäßen Builder sind in Abhängigkeit von der Dosierung für alle Wasserhärten gleichermaßen geeignet, wobei vorausgesetzt wird, daß die Gesamthärte zu 70 bis 85 % aus Ca-Härte und zu 30 bis 15 % aus Mg-Härte besteht.

Die Primärwaschwirkung des Textilwaschmittels wurde bei 60°C an verschiedenen Testgeweben (Baumwolle Standard 101-EMPA-; Polyester/Baumwolle 2 : 1 Standard 104-EMPA-, Baumwolle Standard 10 C-WFK, Polyester/Baumwolle 2 : 1 Standard 20 C-WFK) gemäß DIN 44983, Blatt 1 (Januar 1968) Absatz
20 4.1 durch Bestimmung der Remissionsdifferenz ermittelt, die sich aus der Differenz der Remission des Testgewebes nach und vor dem Waschen ergibt.

Die Sekundärwaschwirkung wurde bei 90°C an verschiedenen Testgeweben (Baumwolle Standard 101-EPMA, Frottee-Baumwollgewebe) gemäß DIN 44983 (4.4) bestimmt.

Die Gesamthärte des Waschwassers betrug 18°d (Härtebereich III). Das Verhältnis $\text{CaO}:\text{MgO}$ variierte
25 zwischen 2 : 1 und 5 : 1.

Bei den Waschversuchen wurden beim Vorwaschgang 115 g Waschmittel und beim Hauptwaschgang 135 g Waschmittel dosiert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

30

Beispiele 1 bis 9.

Die Waschmittelformulierungen wurden aus den nachstehenden Einzelkomponenten nach dem dem Fachmann geläufigen Sprühnebelmischverfahren hergestellt (Tabelle 1).

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Waschmittelformulierungen										
5	Inhaltsstoffe	Beispiele [Gew%]								
		1	2	3 *	4 *	5 *	6 *	7	8 *	9
	Anionisches Tensid (Laurylbenzolsulfonat)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
10	Nichtionisches Tensid (Kondensationsprodukt von Polypropylenglykol mit 8 mol Ethylenoxid)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	Seife	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
15	Zeolith Na ₁₂ (AlO ₂ • SiO ₂) ₁₂ • 27 H ₂ O)	-	-	12,5	12,5	8,3	8,3	25,0	16,6	25,0
	Schichtsilikat (SiO ₂ /Na ₂ O = 2 : 1)	25,0	25,0	12,5	12,5	16,6	16,6	-	8,3	-
20	Soda	-	-	-	-	-	-	10,0	10,0	10,0
	NaBO ₃ • 4 H ₂ O	25,0	-	25,0	-	25,0	-	25,0	25,0	25,0
	Tetraacetylenhendi- amin	2,0	-	2,0	-	2,0	-	2,0	2,0	2,0
	2 Na ₂ CO ₃ • 3 H ₂ O ₂	-	18,0	-	18,0	-	18,0	-	-	-
25	Opt. Aufheller	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Schmutzträger	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Enzyme	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Dispergator (Polycarboxylat)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0	2,0	2,0
30	Wasserglas (SiO ₂ /Na ₂ O = 2 : 1)	-	-	-	-	-	-	5,0	5,0	5,0
	Stellmittel (Na ₂ SO ₄)	auf 100 %								

* Textilwaschmittel mit erfindungsgemäßem Builder

35

Die Primärwaschergebnisse sind in der Tabelle 2 als Remissionsdifferenz angegeben, wobei die Bleichwirkung an dem PE/Baumwoll-Gewebe mit Teeanschmutzung in der Tabelle 3 gesondert aufgelistet ist. Die Remissionsdifferenz wurde gemäß der DIN 44983 (4.1) bestimmt.

40

45

50

55

EP 0 405 122 A2

Tabelle 2

5

10

15

Primärwaschergebnisse bei 60 ° C als % Remissionsdifferenz ermittelt				
Beispiel	EMPA		WFK	
	BW(101)	PE/BW(104)	BW(10C)	PE/BW(20C)
1	25	35	27	15
2	25	35	26	15
3*	29	39	32	19
4*	30	40	32	19
5*	28	37	29	17
6*	27	37	30	16
7	25	32	26	15
8*	26	36	26	15
9	21	30	24	13

* Textilwaschmittel mit erfindungsgemäßem Builder

20

Tabelle 3

25

30

35

Bleichmittelwirkung	
Beispiel	% Waschkraft
1	42
2	41
3*	38
4*	38
5*	39
6*	39
7	36
8*	37
9	36

* Textilwaschmittel mit erfindungsgemäßem Builder

40

45

50

55

Tabelle 4

Inkrustation in Gew.-%		
Beispiel	Testgewebe	
	Frotte-WFK	BW-EMPA
1	1,6	1,8
2	1,8	2,0
3*	1,0	0,9
4*	1,2	1,3
5*	1,5	1,6
6*	1,7	1,8
7	2,9	3,0
8*	2,4	2,6
9	3,5	3,3

* Textilwaschmittel mit erfindungsgemäßem Builder

20

Ansprüche

- 25 1. Builder für Textilwaschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Gemisch von 20 bis 80 Gew.-% kristallinem Natriumschichtsilikat und 20 bis 80 Gew.-% Zeolith besteht.
2. Builder für Textilwaschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Buildergehalt im Textilwaschmittel 5 bis 60 Gew.-% beträgt.
3. Builder für Textilwaschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Buildergehalt im
30 Textilwaschmittel 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
4. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5):1 eingesetzt wird.
5. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeolith der Formel
35 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2.\text{SiO}_2)_{12}.\text{xH}_2\text{O}$,
worin x eine ganze Zahl von 20 bis 30 ist, eingesetzt wird.
6. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder mit einer Primär-Teilchengröße von 0,01 bis 1 000 μm eingesetzt wird.
7. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der
40 Builder mit einer Primär-Teilchengröße von 1 bis 20 μm eingesetzt wird.
8. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er zusammen mit bis zu 2,0 Gew.-% Polycarboxylat, bezogen auf das Textilwaschmittel, als dispergierendem Cobuilder eingesetzt wird.
9. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der
45 Builder zusammen mit anorganischen und/oder organischen Phosphaten und/oder Phosphonaten, Boraten, Zitraten, Gluconaten, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Iminodiessigsäure bzw. deren Alkalisalzen in Mengen bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Textilwaschmittel, eingesetzt wird.
10. Builder für Textilwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß er
50 zusammen mit den übrigen Inhaltsstoffen des Textilwaschmittels nach dem Sprühnebelmischverfahren durch Aufdüsen von wäßrigem Bindemittel, insbesondere Wasserglas und/oder Celluloseether, im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm agglomeriert wird.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

- 55 1. Verfahren zur Herstellung eines Builders für Textilwaschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man 20 bis 80 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat mit 20 bis 80 Gew.-% Zeolith vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von (1,9 bis 3,5) : 1 einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Zeolith der Formel $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$,
worin x eine ganze Zahl von 20 bis 30 ist, einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Buildergehalt im Textilwaschmittel 5 bis 60 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Buildergehalt im Textilwaschmittel 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder mit einer Primär-Teilchengröße von 0,01 bis 1 000 μm eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder mit einer Primär-Teilchengröße von 1 bis 20 μm eingesetzt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder zusammen mit bis zu 2,0 Gew.-% Polycarboxylat, bezogen auf das Textilwaschmittel, als dispergierendem Cobuilder eingesetzt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder zusammen mit anorganischen und/oder organischen Phosphaten und /oder Phosphonaten, Boraten, Zitraten, Gluconaten, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Iminodiessigsäure bzw. deren Alkalisalzen in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Textilwaschmittel, eingesetzt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Builder zusammen mit den übrigen Inhaltsstoffen des Textilwaschmittels nach dem Sprühnebelmischverfahren durch Aufdüsen von wäßrigem Bindemittel, insbesondere Wasserglas und/oder Celluloseether, im Bereich von 0,25 bis 2,5 mm agglomeriert wird.

25

30

35

40

45

50

55