

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 640 683 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94111518.0**

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/12**

(22) Anmeldetag: **23.07.94**

(30) Priorität: **25.08.93 DE 4328509**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.03.95 Patentblatt 95/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

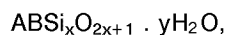
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Himmrich, Johannes, Dr.**
Krankenhausstrasse 119 b
D-50354 Hürth (DE)
Erfinder: **Gohla, Werner**
Rathausstrasse 73
D-53859 Niederkassel (DE)

(54) **Inhibitor für die chemische Textilfaserschädigung.**

(57) Kristalline Schichtkieselsäuren oder Schichtsilikate der allgemeinen Formel



worin

A, B = Na, K oder H,
x = 7 bis 30,
y = 0 bis 30,

bedeuten, und wobei diese Schichtkieselsäuren und Schichtsilikate im Röntgenbeugungsdiagramm einen oder mehrere Reflexe im Bereich der d-Werte von $3,0$ bis $4,0 \cdot 10^{-8}$ cm aufweisen, die nicht Quarz, Tridymit oder Cristobalit zugeordnet werden können, werden als Inhibitor für die chemische Textilfaserschädigung verwendet.

EP 0 640 683 A2

Die Verwendung gelöster oder suspensierter kristalliner Natriumschichtsilikate in Waschmitteln ist bekannt.

So beschreibt die EP-B1-0 164 514 die Verwendung kristalliner, schichtförmiger Natriumsilikate der Zusammensetzung $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet und x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, zur Enthärtung von Wasser, das Calcium und/oder Magnesium enthält.

Weiterhin berichtet die DD-A3-161 180 über ein Wasch- und Reinigungsmittel für feste Oberflächen, u.a. auch Textilien, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es wasserunlösliche Polysilikathydrate der allgemeinen Formel $\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, wobei Me ein Alkalikation und/oder Proton, y eine Zahl von 4 bis 48 und z eine Zahl von 5 bis 25 ist, zusammen mit üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln enthält. Als Polysilikathydrate werden u.a. Magadiit der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und Kenyait der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22 \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ angeführt.

Schließlich ist aus der EP-B1-0 160 873 ein weichmachendes Waschmittel mit 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Gerüststoffs, 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer kristallinen Schichtkieselsäure und/oder eines entsprechenden Alkalisilikats sowie üblichen Waschhilfsstoffen bekannt, worin die kristalline Schichtkieselsäure oder deren Alkalisalz die allgemeine Formel $\text{M}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ hat und $x > 7,0$; M = Na, K oder H und y = 0 bis 25 bedeuten, und im Röntgenbeugungsdiagramm im Bereich der d-Werte von 3,0 bis $4,0 \cdot 10^{-8}$ cm einen oder mehrere Reflexe aufweist, die nicht Quarz, Tridymit oder Cristobalit zugeordnet werden können.

Als Gerüststoffe werden gemäß diesem Stand der Technik bevorzugt Meta- und Polyphosphate eingesetzt.

Es ist bekannt, daß bei jedem Waschgang die Wäsche angegriffen und mehr oder weniger stark geschädigt wird. Das Ausmaß einer solchen Faserschädigung hängt von der Art der Faser und des verwendeten Waschmittels ab.

Zur Reinigung von sehr empfindlichen Geweben werden Feinwaschmittel eingesetzt. Diese zeichnen sich durch eine niedrigere Alkalität aus und enthalten außerdem keine Bleichmittel, damit die empfindlichen Fasern möglichst wenig geschädigt werden. Nachteil dieser Feinwaschmittel ist eine im Vergleich zu Vollwaschmitteln schlechtere Schmutzentfernung.

Die auf der höheren Alkalität und dem Gehalt an Bleichmitteln beruhende bessere Schmutzentfernung der Vollwaschmittel hat gleichzeitig einen wesentlich stärkeren Angriff auf die Textilfaser zur Folge (siehe unten die Vergleichsbeispiele B und C). Vollwaschmittel können daher nur bei weniger empfindlichen Geweben eingesetzt werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die Schädigung der Textilfaser während des Waschvorgangs bei Einsatz eines phosphatfreien, bleichmittelhaltigen Waschmittels durch Zusatz eines geeigneten Waschmittel-Additivs (Inhibitor) zu verringern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß kristalline Schichtkieselsäure oder Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{ABSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin A, B = Na, K oder H, x = 7 bis 30, vorzugsweise 14 bis 22; y = 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15, bedeuten, und wobei diese Schichtkieselsäuren und Schichtsilikate im Röntgenbeugungsdiagramm einen oder mehrere Reflexe im Bereich der d-Werte von 3,0 bis $4,0 \cdot 10^{-8}$ cm aufweisen, die nicht Quarz, Tridymit oder Cristobalit zugeordnet werden können, als Inhibitor für die chemische Textilfaserschädigung verwendet werden können.

Dabei werden bevorzugt die kristallinen Schichtsilikate Magadiit der Formel

$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw.

$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ oder

$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$,

oder Kenyait der Formel

$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ als Inhibitor eingesetzt.

Im einzelnen betrifft die Erfindung darüber hinaus die Verwendung dieser kristallinen Schichtkieselsäuren oder Schichtsilikate als Inhibitor in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in phosphatfreien, bleichmittelhaltigen Waschmitteln, welche als Gerüststoffe ausschließlich kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M = Na oder H; x = 1,9 bis 4,0 und y = 0 bis 20 bedeuten, oder deren Gemische mit Zeolith A der Formel $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin x für 20 bis 30 steht, enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoff Inhibitor = (2 bis 20) : 1 beträgt.

Dabei ist das als Gerüststoff dienende Schichtsilikat bevorzugt im wesentlichen δ -Natriumdisilikat (SKS-6) der Formel $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Schließlich betrifft die Erfindung auch ein phosphatfreies Waschmittel, das neben üblichen Waschhilfsstoffen und Bleichmitteln aus 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Tensids;

0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, der als Gerüststoffe dienenden kristallinen Schichtsilikate, ggf. in Mischung mit Zeolith A; sowie 0,5 bis 10 Gew.-% der als Inhibitor für die chemische Textilfaserschädigung wirkenden kristallinen Schichtkieselsäuren oder Schichtsilikate besteht, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoff : Inhibitor = (2 bis 20) : 1 beträgt.

5 Durch den erfindungsgemäßen Zusatz des Inhibitors zu phosphatfreien, bleichmittelhaltigen Waschmitteln, die als Gerüststoffe ausschließlich lösliche, kristalline Schichtsilikate wie z.B. δ -Na₂Si₂O₅ (SKS-6), ggf. im Gemisch mit Zeolith A, enthalten, wird die Schädigung der Textilfaser durch das Waschmittel deutlich vermindert, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen.

10 Die Herstellung der Versuchswaschmittel erfolgte nach dem Sprühnebelmischverfahren. Die angegebenen Versuchsformulierungen wurden waschtechnisch geprüft:

Die Primärwaschwirkung wurde am gewaschenen Testgewebe durch optische Remissionsmessung bei 460 nm (Gerät: Datascolor 3890) nach der sog. Differenzmethode bestimmt.

Die Sekundärwaschwirkung (Gewebeablagerungen, Inkrustierungen) wurde in Form der anorganischen Gewebeasche als prozentualer Glührückstand bei 800 °C bestimmt.

15 Der Faserschädigungsfaktor S wurde entsprechend DIN 44983 und DIN 53919 ermittelt.

Auf die Primär- und die Sekundärwaschwirkung eines Waschmittels hat der Zusatz eines suspendierten Schichtsilikates, wie z.B. Magadiit oder Kenyait, als Inhibitor keinen negativen Einfluß. Die an den Testgeweben ermittelten Remissionsdifferenzen und Gewebeaschen sind bei Verwendung eines phosphatfreien Waschmittels mit und ohne Zusatz eines suspendierten Schichtsilikates als Inhibitor im Rahmen der
20 Meßgenauigkeit gleich, weshalb diese Waschergebnisse nachfolgend nicht wiedergegeben werden.

Im Unterschied dazu hat der Zusatz eines suspendierten Schichtsilikates als Inhibitor zu einem phosphatfreien Waschmittel einen deutlichen Einfluß auf die Faserschädigung.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Faserschädigungsfaktor S	0,1	0,6	0,6	0,1	0,4	0,4	0,1	0,3	0,3	0,6	0,4	0,2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Ein hoher Zahlenwert für den Faserschädigungsfaktor bedeutet eine starke Faserschädigung (vgl. Beispiele B, C, J). Wie aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen ist, kann durch Zusatz suspendierbarer Schichtsilikate wie Magadiit oder Kenyait zu einem bleichmittelhaltigen Waschmittel der Faserschädigungsfaktor nahezu halbiert und damit die Faserschädigung deutlich reduziert werden (vgl. Beispiele E, F, H, I, K, L). Bei Abwesenheit von Bleichmitteln ist die Faserschädigung (vgl. Beispiel A) so gering, daß durch Zusatz

suspendierbarer Schichtsilikate keine weitere Verbesserung beobachtet wird (vgl. Beispiel D und G). Allerdings ist dann die Primärwaschwirkung vor allem bei bleichbaren Anschmutzungen deutlich schlechter als bei bleichmittelhaltigen Waschmitteln.

Tabelle 2

Versuchsprodukte

Produkt	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
δ -Na ₂ Si ₂ O ₅ (SKS-6)	35,0	35,0	35,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	10,0	10,0	10,0
Zeolith A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	20,0	20,0
Soda	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0	16,0	16,0
Magadiit	-	-	-	3,7	3,7	3,7	-	-	-	-	3,7	-
Kenyaait	-	-	-	-	-	-	3,4	3,4	3,4	-	-	3,4
Anionische Tenside	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Nichtionische Tenside	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Enzyme	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Na-Percarbonat	-	14,0	14,0	-	14,0	14,0	-	14,0	14,0	-	-	-
Na-Perborat-Monohydrat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,0	12,0	12,0
TAED	-	-	4,0	-	-	4,0	-	-	4,0	4,5	4,5	4,5
Dosierung pro Waschgang	55,0	69,0	73,0	55,7	69,7	73,7	55,4	69,4	73,4	82,5	86,2	85,9

Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung):

- Nur Hauptwaschgang (Lochkartengesteuerte Haushaltswaschmaschine des Typs Miele TMT)
- 5 Dosierung: siehe Tabelle 2 (Versuchsprodukte)
- Wasserhärte: 18 °dH
- Waschtemperatur: 90 °C
- Testgewebe: siehe Tabelle 3 (Testgewebe)
(alle dort aufgeführten Testgewebe wurden gleichzeitig in den Waschvorgang eingebracht)
- 10 Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee
- 15 Die Schmutzentfernung wurde am gewaschenen Testgewebe durch optische Remissionsmessung bei 460 nm (Gerät: Datacolor 3890) nach der sog. Differenzmethode bestimmt.

Sekundärwaschwirkung (Inkrustierung):

- 20 Hauptwaschgang: 50 Waschzyklen
- Dosierung: siehe Tabelle 2 (Versuchsprodukte)
- Wasserhärte: 18 °dH
- Waschtemperatur: 90 °C
- 25 Test-/Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee
- Die Gewebeablagerungen (Inkrustierung) wurden in Form der anorganischen Gewebeasche als prozentualer Glührückstand bei 800 °C bestimmt.
- 30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

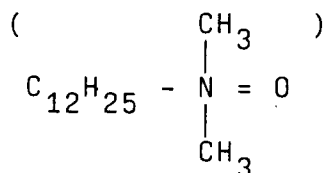
	Testgewebe mit Standardanschmutzungen	
5	BW* (101)	Baumwolle mit Standardanschmutzung
	BW** (10 C)	Baumwolle mit Standardanschmutzung
	BW** (10 D)	Baumwolle mit Pigment/Hautfett (nach BEY)
	Testgewebe mit bleichbaren Anschmutzungen	
10	BW* (115)	Baumwolle mit Immedialschwarz-Anfärbung
	BW*** (BC-1)	Baumwolle mit CFT-Tee-Anschmutzung
	BW*** (BC-4)	Baumwolle mit CFT-Curry-Anschmutzung
	BW*** (BC-5)	Baumwolle mit CFT-Rote Bete-Anschmutzung
	BW*** (CS-3)	Baumwolle mit CFT-Rotwein-Anschmutzung
15	Testgewebe mit eiweißhaltigen Anschmutzungen	
	BW* (112)	Baumwolle mit Kakao-Anschmutzung
	BW* (116)	Baumwolle mit Blut/Milch/Tusche-Anschmutzung
20	BW*** (AS-4)	Baumwolle mit CFT-Chlorophyll/Pflanzenöl
	BW*** (AS-10)	Baumwolle mit CFT-Pigment/Öl/Milch
	BW*** (AS-12)	Baumwolle mit CFT-Pigment/Öl/Milch erhöhter Milchpulveranteil
	Testgewebe für Faserschädigungskontrolle	
25	BW** (11 A)	Krefelder Standardgewebe zur Waschgang-Kontrolle nach DIN 53919
	* Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen	
	** Wäschereiforschung Krefeld	
	*** Hersteller: CFT, Vlaardingen, Niederlande (Vertrieb: WFK)	

30 Unter anionischen Tensiden sind die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, wie Natrium- oder Kaliumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und Gemischen davon zu verstehen. Weiterhin zählen dazu höhere alkylsubstituierte, aromatische Sulfonate, wie lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest (LAS), Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxylo-

35 sulfonate oder Alkylphenolsulfonate; Fettalkoholsulfate ($R-CH_2-O-SO_3Na$; $R = C_{11-17}$) oder Fettalkoholethersulfate, wie Alkyl-laurylsulfat oder Alkyl-hexadecylsulfat, Triethanolamin-laurylsulfat, Natrium- oder Kalium-laurylsulfat, Natrium- oder Kaliumsalze von mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Laurylsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sekundäre lineare Alkylsulfonate sowie α -Olefin-sulfonate mit einer Kettenlänge von 12 bis 20 C-Atomen.

Unter nichtionischen Tensiden (Nonionics) sind solche Verbindungen zu verstehen, die eine organische, hydrophobe Gruppe sowie einen hydrophilen Rest aufweisen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen oder höheren Fettalkoholen mit Ethylenoxid (Fettalkoholethoxylate), die Kondensationsprodukte von Polypropylenglykol mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin und Propylenoxid, sowie langkettige tertiäre Aminoxide

45



50

Schließlich umfassen Tenside mit zwitterionischem (ampholytischem) Charakter folgende Verbindungen:

55 Derivate von aliphatischen, sekundären und tertiären Aminen oder quaternären Ammoniumverbindungen mit 8 bis 18 C-Atomen und einer hydrophilen Gruppe im aliphatischen Rest, wie z.B. Natrium-3-dodecylaminopropionat, Natrium-3-dodecylaminopropansulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-amino)propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 18 C-Atome und der Alkylrest

1 - 3 C-Atome enthält.

Als Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze und Komplexbildner.

Brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate oder Carbonate der Alkalien, z.B. Soda, weiterhin die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 7 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfo-carbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfo-benzoesäure oder Salze von Sulfo-dicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxydiessigsäure ($\text{HOOC-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$), Oxydibernsteinsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Polycarboxylate, Polyacrylsäure und Polymaleinsäure. Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylendiamintriessigsäure oder Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren.

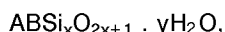
Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung umfassen ferner Produkte wie die Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure sowie Bleichmittel, Aktivatoren und Stabilisatoren für Peroxidverbindungen (Bleichmittel) und wasserlösliche organische Komplexbildner.

Im einzelnen gehören zu den Bleichmitteln Natriumperboratmono- oder -tetrahydrat, Na-Percarbonat, die Alkalisalze der Peroxomono- oder Peroxodischwefelsäure, die Alkalisalze der Peroxodiphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$), und Alkalisalze von Peroxocarbonsäuren, wie Diperoxododekandisäure. Als Stabilisatoren für diese Bleichmittel fungieren z.B. wasserlösliches, gefälltes Magnesiumsilikat, organische Komplexbildner wie die Alkalisalze der Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Nitrilotrismethylenphosphonsäure. Als Aktivator für Bleichmittel wird Tetraacetylenethylendiamin (TAED) eingesetzt.

Waschhilfsstoffe, die das Schmutztragevermögen von Waschflotten erhöhen, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose oder Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Methylvinylether oder Acrylsäure, Schaumregulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie optische Aufheller, Desinfizienzien und Enzyme, wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, ferner Duftstoffe, können ebenfalls zusätzliche Bestandteile von Waschmitteln sein.

30 Patentansprüche

1. Verwendung kristalliner Schichtkieselsäuren oder Schichtsilikate der allgemeinen Formel



35

worin

A, B = Na, K oder H,

x = 7 bis 30,

y = 0 bis 30,

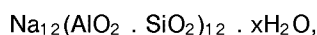
40

bedeuten, und wobei diese Schichtkieselsäuren und Schichtsilikate im Röntgenbeugungsdiagramm einen oder mehrere Reflexe im Bereich der d-Werte von 3,0 bis $4,0 \cdot 10^{-8}$ cm aufweisen, die nicht Quarz, Tridymit oder Cristobalit zugeordnet werden können, als Inhibitor für die chemische Textilfaser-schädigung.

45

2. Verwendung kristalliner Schichtkieselsäuren oder Schichtsilikate als Inhibitor nach Anspruch 1 in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% in phosphatfreien, bleichmittelhaltigen Waschmitteln, welche als Gerüststoffe ausschließlich kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M = Na oder H; x = 1,9 bis 4,0 und y = 0 bis 20 bedeuten, oder deren Gemische mit Zeolith A der Formel

50



worin x für 20 bis 30 steht, enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Gerüststoff : Inhibitor = (2 bis 20) : 1 beträgt.

55

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das als Gerüststoff dienende Schichtsilikat im wesentlichen δ -Natriumdisilikat (SKS-6) der Formel $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ist.

4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3 in phosphatfreien Waschmitteln, die neben üblichen Waschhilfsstoffen und Bleichmitteln 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, mindestens eines Tensids und 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, der genannten Gerüststoffe enthalten.
- 5 5. Verwendung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, wobei in der allgemeinen Formel $ABSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ der Index x für einen Wert von 14 bis 22 steht.
6. Verwendung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, wobei in der allgemeinen Formel $ABSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ der Index y für einen Wert von 5 bis 15 steht.
- 10 7. Verwendung nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, wobei die kristallinen Schichtsilikate Magadiit oder Kenyait als Inhibitoren eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55