

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 263 520
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87114700.5

(51)

Int. Cl.⁴: C11D 1/62, C11D 3/12

(22)

Anmeldetag: 08.10.87

(30)

Priorität: 08.10.86 DE 3634279

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.04.88 Patentblatt 88/15

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71)

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72)

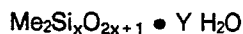
Erfinder: Rieck, Hans-Peter, Dr.
Staufenstrasse 13a
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: Schott, Martin, Dr.
Königsteiner Strasse 7
D-6734 Steinbach(DE)
Erfinder: Bücking, Hans-Walter, Dr.
In den Padenwiesen 30
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: May, Adolf, Dr.
Dahlienweg 5
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: Quack, Jochen Meinhard, Dr.
Wilhelm-Reuter-Strasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

(54)

Weichmacher enthaltende Waschmittel.

(57)

Weichmacher enthaltende Waschmittel, die neben den üblichen Bestandteilen für Waschmittel 0 bis 10 Gew.-% einer quartären Ammoniumverbindung sowie 1 bis 30 Gew.-% eines Weichmachersystems enthalten, bestehend aus 10 bis 90 Gew.-% eines Alkylamins und 90 bis 10 Gew.-% eines kristallinen Schichtsilikats der Formel



wobei

Me ein Alkalimetall-Ion oder ein Proton, x eine Zahl kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 4, insbesondere 2, und y eine Zahl kleiner 7 x, insbesondere kleiner 2x bedeutet.

Das Alkylamin ist dabei an das Alkylsilikat adsorbiert. Die Alkylamine, adsorbiert an das Silikat, zeigen zusammen mit den quartären Ammoniumverbindungen in dem Waschmittel einen Weichmachungseffekt, sind aber andererseits verträglich mit anionischen Tensiden in dem Waschmittel.

EP 0 263 520 A2

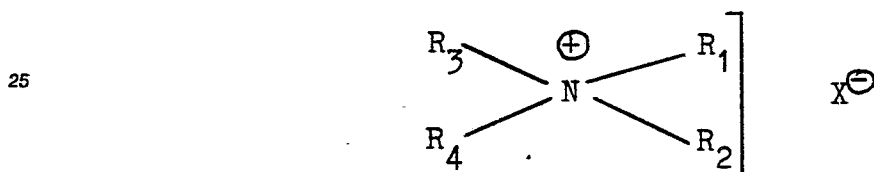
Weichmacher enthaltende Waschmittel

Gewaschene Textilien, besonders solche aus Cellulosefasern, weisen bekanntlich nach dem Trocknen eine unangenehme Verhärtung des Griffs auf. Dies tritt besonders dann ein, wenn die Wäsche im Waschautomaten erfolgt. Es ist auch bekannt, daß man diese unerwünschte Griffverhärtung dadurch beseitigen kann, daß man Textilien nach dem Waschen in der Waschmaschine im letzten Spülgang mit quartären Ammoniumverbindungen behandelt, die mindestens zwei langkettige, aliphatische Reste im Molekül enthalten. In der Praxis haben sich für diesen Zweck besonders die im Wasser suspendierbaren Dialkyldimethylammoniumsalze eingeführt.

Von Nachteil ist, daß diese weichmachenden Substanzen getrennt vom Hauptwaschgang in der Haushaltswaschmaschine appliziert werden müssen, da die kationischen Verbindungen nicht mit den anionischen Detergentien des Waschmittels verträglich sind. Bei gemeinsamem Einsatz werden die kationischen Produkte in Form von Neutralsalzen aus dem Waschsysteem entfernt und können somit nicht mehr auf die Faser aufziehen.

Arbeitet man mit Waschmittel auf Basis von nichtionischen Detergentien, die mit kationischen Weichmachern verträglich sind, so erfolgt eine Redeposition des Schmutzes auf die Faser, so daß die gewaschenen Stücke wohl einen angenehmen weichen Griff aufweisen, aber die Schmutzpartikelchen nicht durch die Wäsche abgelöst werden. Es wurde nun gefunden, daß diese vorstehend geschilderten Schwierigkeiten vermieden und das Verhärten der gewaschenen Wäsche verhindert wird bzw. durch Waschen bereits verhärtetes Gewebe wieder einen weichen Griff erhält, wenn in dem zur Wäsche verwendeten Waschmittel Textilweichmachersysteme auf der Basis bestimmter kristalliner Alkalisilikate eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Weichmacher enthaltende Waschmittel, die 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% einer Verbindung der Formel

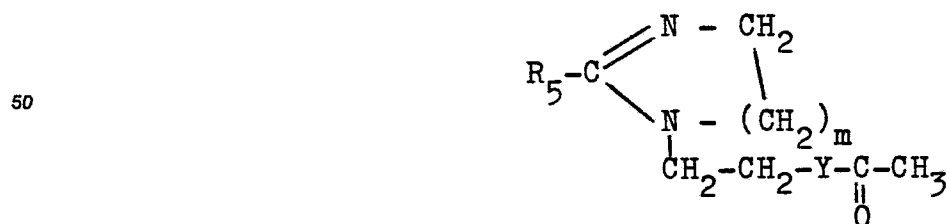


wobei R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_3 -Hydroxyalkyl oder Benzyl, R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{22} , vorzugsweise C_{12} - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl oder Benzyl, R_4 C_1 - C_{22} , vorzugsweise C_6 - C_{22} -Alkyl, C_4 - C_{22} -Alkoxyethyl oder C_4 - C_{22} -Alkyl-phenoxyethyl und X ein Anion bedeuten, sowie 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Weichmachersystems enthalten, bestehend aus

a) 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Ges.-% eines Amins der Formeln



oder



wobei

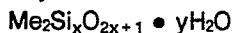
R_5 C_6-C_{22} -Alkyl, C_6-C_{22} -Alkoxyethyl oder C_6-C_{22} -Alkylphenoxyethyl,

n eine Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 3,

m 1 oder 2 und Y NH oder O bedeuten und

5 R_1 die oben angegebenen Bedeutungen hat, und

b) 90 bis 10, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% eines kristallinen Alkalisilikats aus der Gruppen der Phyllosilikate der Formel



wobei Me ein Alkalimetall-Ion oder ein Proton, x eine Zahl kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 4,

10 insbesondere 2, und y eine Zahl kleiner 7x, insbesondere kleiner 2x bedeutet.

Die oben erwähnten kristallinen Alkalisilikate (Schichtsilikate) weisen gegenüber den in vielen Patentschriften erwähnten Smectiten, wozu auch Montmorillonite und Hectorite gehören, grundsätzlich einen anderen molekularen Aufbau auf, da sie - bis auf mögliche Verunreinigungen in geringer Menge - kein Magnesium oder Aluminium enthalten. Die Summe an MgO und Al_2O_3 im Silikat ist im Gegensatz zu den
15 Smectiten in jedem Fall weniger als 15 Gew.-%, normalerweise jedoch unter 5 % und bevorzugt unter 2 %. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Alkalisilikate bzw. die entsprechenden freien Kieselsäuren lassen sich der Gruppe der Phyllosilikate zurechnen. Ihre wasserfreie Zusammensetzung läßt sich mit der angegebenen Formel erklärungsweise beschreiben. Die Alkalimetallionen können ganz oder teilweise gegen Protonen ausgetauscht werden, so daß Me in diesem Fall für Protonen oder verschiedene Alkalimetalle,
20 vorzugsweise Natrium, stehen kann. Dementsprechend umfaßt der Begriff Alkalisilikate in allen Fällen auch die entsprechenden freien Kieselsäuren. Es ist bevorzugt, daß Me Natrium ist. Das Ionen-Austauschvermögen der in der Erfindung verwendeten kristallinen Alkalisilikate beträgt im Falle der Natriumverbindungen vorzugsweise 600 - 1.200 mmol $Me^+/100$ g wasserfreies Silikat. Die kristallinen Silikate haben charakteristische Röntgenbeugungsdiagramme, nach denen sie unterschieden werden können.

25 Für die Erfindung können sowohl natürliche als auch synthetische kristalline Alkalisilikate eingesetzt werden, wie zum Beispiel der natürlich vorkommende Magadiit, $Na_2Si_4O_9 \cdot 5 H_2O$, der Kanemit, $NaHSi_2O_5 \cdot 2 H_2O$ und der Natrosilit, $Na_2Si_2O_5$ (Amer. Mineral., 55., 358 (1970); Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 95, 371 (1972); Zapiski Vses. Mineral. obshch., 104, 317 (1975)) sowie synthetische Alkalisilikate. Die Korngröße der erfindungsgemäß zu verwendenden Silikate beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 μ .

30 Es können auch synthetische Natriumsalze von Schichtkieselsäuren (Na-SKS) eingesetzt werden. Hierzu gehören die im folgenden als Na-SKS-5, Na-SKS-6, Na-SKS-7 und Na-SKS-11 bezeichneten Produkte der Zusammensetzung $Na_2Si_2O_5$. Na-SKS-5 läßt sich herstellen gemäß Glastechnischen Ber. 37, 194 - 200 (1964). Das Produkt ähnelt im Röntgenbeugungsdiagramm α - $Na_2Si_2O_5$. Das Röntgenspektrum hat gemäß der Aufstellung in Powder Diffraction File, Inorganic Phases, (Int. Centre f. Diffraction Data) Swarthmore
35 1983, die Nummer 22-1397. Na-SKS-6 läßt sich herstellen gemäß Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396 - 404 (1969). Es ähnelt α - $Na_2Si_2O_5$. Na-SKS-7 läßt sich herstellen gemäß Glastechn. Ber. 37, 194 - 200 (1964). Es ähnelt β - $Na_2Si_2O_5$. Na-SKS-11 läßt sich herstellen gemäß Glastechn. Ber. 37, 194 - 200 (1964), sowie gemäß Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396 - 404 (1969). Es ähnelt γ - $Na_2Si_2O_5$.

Ein technisch gangbarer Weg zur Herstellung von Na-SKS-5, Na-SKS-6 und Na-SKS-11 wird beschrieben in der DE-OS 34 17 649. Schichtsilikate mit anderer Zusammensetzung sind Na-SKS-9, Na-SKS-10 und Na-SKS-13. Na-SKS-9 läßt sich herstellen gemäß Bull. Soc. franc. Min. Crist., 95, 371 - 382 (1972). Es weist die ungefähre Zusammensetzung $NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$ auf. Das Röntgenspektrum hat die Nummer 27-709. Na-SKS-10 läßt sich herstellen gemäß Bull. Soc. franc. Min. Crist., 95, 371 - 382 (1972) sowie gemäß
45 Amer. Mineral., 62, 763 - 771 (1977). Das Röntgenspektrum hat die Nummer 25-1309. Das Produkt hat die ungefähre Zusammensetzung $NaHSi_2O_5 \cdot 3 H_2O$. Es ähnelt dem Mineral Kanemit für den in der Literatur die Formel $NaHSi_2O_4(OH)_2 \cdot 2 H_2O$ angegeben ist, die $NaHSi_2O_5 \cdot 3 H_2O$ entspricht. Na-SKS-13 läßt sich herstellen gemäß Bull. Soc. franc. Min., Crist., 95, 371 - 382 (1972). Das Röntgenspektrum hat die Nummer 27-708. Das Produkt hat die ungefähre Zusammensetzung $NaHSi_2O_5$.

Die Verwendung der synthetischen Alkalisilikate ist besonders vorteilhaft, weil sie normalerweise
50 keine Schwermetallionen enthalten, die das Perborat zersetzen.

Bei den tertiären organischen Aminen und quartären Ammoniumverbindungen, die neben den Schichtsilikaten gebrauch werden, handelt es sich um Verbindungen, die an sich bekannt sind. Das Anion bei den quartären Ammoniumverbindungen ist vorzugsweise ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, $CH_3SO_4^-$, $CH_3PO_4^-$ -Ion oder ein Acetat-, Propionat- oder Lactat-Ion.

55 Die Herstellung des Weichmachersystems aus kristallinen Alkalisilikaten und tertiären Aminen kann erfolgen, indem man diese Silikate einige Zeit bei ca. 20-65°C in einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung der aufgeführten tertiären Amine rührt. Nach ca. 0,5 bis 1 Stunde Reaktionszeit wird die erhaltene Suspension filtriert und getrocknet.

Die so erhaltenen Pulver werden dann den üblichen Bestandteilen des Washpulvers zugemischt.

Von den quartären Ammoniumverbindungen, die meist als wäßrige Lösungen in den Handel kommen, stellt man vorzugsweise ebenfalls zuvor ein pulverförmiges Derivat her, indem man die wäßrigen Lösungen dieser Produkte mit Kieselsäurepulver versetzt. Kieselsäurepulver für diesen Zweck sind unter der Bezeichnung 5 @Sipernat 22 und @Sipernat 50 (Degussa) im Handel erhältlich. Die so erhaltenen pulverförmigen Zubereitungen der quartären Ammoniumverbindungen kann man ebenfalls in einfacher Weise den übrigen Waschmittelbestandteilen zumischen.

Neben den zuvor beschriebenen quartären Ammoniumverbindungen und dem Weichmachersystem enthalten die Waschmittel noch die üblichen Bestandteile in den üblichen Mengen, insbesondere anioni- 10 sche, zwitterionische und nicht-ionische Tenside allein oder in Mischung in einer Menge von insgesamt 4 bis 70, vorzugsweise 6 bis 60 Gew.-%, wobei die nichtionischen Tenside nur bis zu 70 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% der gesamten Menge an Tensid betragen sollen.

Zu den üblichen Waschmittelbestandteilen gehören weiterhin z.B. neutral bis alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, Komplexbilder, Bleichkomponenten, Perborataktivatoren, Schaumstabilisatoren, Schau- 15 minhibitoren, Schmutzträger, Enzyme und dergleichen.

Die Zusammensetzung praktisch besonders interessanter Waschmittel gemäß der Erfindung liegt im allgemeinen im Bereich der folgenden Rezeptur:

Etwa 6 bis 60 Gew.-% einer im wesentlichen aus anionischen Tensiden vom Sulfonat-und/oder Sulfat- Typ mit bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im hydrophoben Rest, Seifen und gegebenenfalls nichtioni- 20 schen Tensiden bestehenden Tensidkomponente, wobei gegebenenfalls vorhandene nichtionische Tenside bis zu etwa 70 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% dieser Tensidkomponente ausmachen, 0,5 - 15 % des oben beschriebenen Weichmachersystems und 0 - 5 % der quartären Ammoniumverbind- ung in Pulverform und ein der Differenz bis zu 100 Gew.-% entsprechender Anteil an sonstigen Wa- schmittelbestandteilen, insbesondere an alkalisch bis neutral reagierenden Gerüstsubstanzen und anderen 25 Hilfsstoffen wie z.B. Bleichmittel, Perborataktivatoren, Schmutzträger, Enzyme, Aufheller, Parfüme, Farb- stoff, Wasser.

In den Seifen enthaltenden Waschmittels liegt das Mengenverhältnis der anionischen Tenside von Sulfonat-und/oder Sulfat-Typ zur Seife im Bereich von etwa 10 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 7 : 1 bis 1 : 2. Die Waschmittel können auch eine Bleichkomponente enthalten, die in obiger Rezeptur als Teil der 30 sonstigen Waschmittelbestandteile angesehen wird. Falls eine Bleichkomponente vorhanden ist, handelt es sich dabei bevorzugt um Perborat, gegebenenfalls in Kombination mit Aktivatoren.

Das erfindungsgemäße Waschmittel eignet sich zum Waschen von Baumwollgewebe, Feinwaschartikeln und Pflegeleichttextilien, insbesondere solche aus Baumwolle, Polyester, Polyacrylnitril und Polyamid, vor allem in der Verarbeitung als Gewebe und Gewirke. Als Waschttemperatur wird eine Temperatur im Bereich 35 von 30 - 60°C gewählt. Es ist aber auch möglich, bei Temperaturen bis Kochtemperaturen zu waschen.

Bei den Bestandteilen der Feinwasch-, Pflegeleicht und Grobwaschmittel handelt es sich um die schon bekannten Komponenten, wie sie bereits in der Literatur ausgiebig beschrieben sind (vgl. zum Beispiel Schwartz, Perry, Berch, "Surface Active Agents and Detergents" Vol. 11 (1958) Seiten 25-93, 120-130 und 238-317); Lindner, "Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrrohstoffe" Bd. I, (1964), Seiten 561-921 und 1035-1041. 40 P. Bert. "Chemie und Technologie moderner Waschmittel", Chemikerzeitung 94, 1970, Nr. 23/24, S. 974 ff.

Als anionische, zwitterionische und nichtionische Waschaktivsubstanzen der erfindungsgemäßen Wa- schmittel kommen vor allem die nachfolgend aufgeführten Produkte in Betracht:

Die anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tenside enthalten im Molekül wenigstens eine hydrophoben Rest von meist 8 bis 26, insbesondere 10 bis 18 C-Atomen und wenigstens eine anionische, 45 nichtionische oder zwitterionische wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydro- phobe Rest ist meist aliphatischer, gegebenenfalls auch alicyclischer Natur; er kann mit den was- serlöslichmachenden Gruppen direkt oder über Zwischenglieder verbunden sein. Als Zwischenglieder kommen z.B. Benzolringe, Carbonsäureester-oder Carbonamidgruppen infrage. Als anionische Wa- schaktivsubstanz sind auch Seifen aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren, gegebenenfalls auch asu 50 Harz-oder Naphthensäuren brauchbar, insbesondere wenn diese Säuren Jodzahlen von höchstens 30 und vorzugsweise von weniger als 10 aufweisen.

Von den synthetischen anionischen Tensiden besitzen die Sulfonate und Sulfate besondere praktische Bedeutung. Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise die Alkylarylsulfonate, insbesondere die Alkylbenzol- sulfonate, die man u.a. aus vorzugsweise geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 9 bis 15, 55 insbesondere 10 bis 14 C-Atomen durch Chlorieren und Alkylieren von Benzol oder aus entsprechenden end-oder innenständigen Olefinen durch Alkylieren von Benzol und Sulfonieren der erhaltenen Alkylbenzole erhält. Weiterhin sind aliphatische Sulfonate von Interesse, wie sie z.B. aus vorzugsweise gesättigten, etwa 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen in gerader Kette im Molekül enthaltenden Kohlenwasser-

stoffen durch Sulfochlorierung mit Schwefeldioxid und Chlor oder Sulfoxydation mit Schwefeldioxid und Sauerstoff und Überführen der dabei erhaltenen Produkte in die Sulfonate zugänglich sind. Als aliphatische Sulfonate sind weiterhin Alkensäulfonate, Hydroxyalkansulfonat und Disulfonate enthaltende Gemische brauchbar, die man z.B. aus end-oder mittelständigen Olefinen mit etwa 8 bis 18 C-Atomen durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid und saure oder alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Bei den so hergestellten aliphatischen Sulfonaten befindet sich die Sulfonatgruppe vielfach an einem sekundären Kohlenstoffatom; man kann aber auch durch Umsetzen enständiger Olefine mit Bisulfit erhaltene Sulfonate mit enständiger Sulfonatgruppe einsetzen.

Zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Sulfonaten gehören weiterhin Salze, vorzugsweise Dialkalisalze von Alpha-Sulfofettsäuren sowie Salze von Estern dieser Säuren mit ein-oder mehrwertigen, 1 bis 4 und vorzugsweise 1 bis 2 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Weitere brauchbare Sulfonate sind Salze von Fettsäureestern der Oxethansulfonsäure oder der Dioxypropansulfonsäure, die Salze der Fettalkoholester von niederen, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden aliphatischen oder aromatischen Sulfomono-oder dicarbonsäuren, die Alkylglyceryl ethersulfonate so wie die Salze der amidartigen Kondensationsprodukte von Fettsäuren bzw. Sulfonsäuren mit Aminoethansulfonsäure.

Als Tenside von Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate zu nennen, insbesondere solche aus Cocosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder aus Oleylalkohol. Auch aus end-oder innenständigen Olefinen mit etwa 8 bis 16 C-Atomen sind brauchbare Sulfonierungsprodukte von Sulfattyp erhältlich. Weiterhin gehören zu dieser Gruppe von Tensiden sulfatierte Fettsäurealkylolamide oder Fettsäuremonoglyceride sowie sulfatierte Alkoxylierungsprodukte von Alkylphenolen (C_6-15 -Alkyl), Fettalkoholen, Fettsäureamiden oder Fettsäurealkylolamiden, die im Molekül etwa 1 bis 20, insbesondere 2 bis 4 Ethylen-und/oder Propylenglykolreste enthalten können.

Als anionische Tenside vom Typ der Carboxylate eignen sich auch die Fettsäureester oder Fettalkoholether von Hydroxycarbonsäuren sowie die amidartigen Kondensationsprodukt von Fettsäuren oder Sulfonsäuren mit Aminocarbonsäuren, z.B. mit Glykoll, Sarkosin und dergleichen.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören Produkte, die ihre Wasserlöslichkeit der Anwesenheit von Polyetherketten, Aminoxid-, Sulfoxid-oder Phosphinoxidgruppen, Alkylolamidgruppierungen sowie ganz allgemein einer Häufung von Hydroxylgruppen verdanken. Von besonderem praktischen Interesse sind dabei die durch Anlagerung von Ethylenoxide und/oder Propylenglykol an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure-oder Sulfonsäureamide erhältlichen Produkte, die etwa 4 bis 60, insbesondere 8 bis 20 Etherreste, vor allem Ethylenglykoletherreste pro Molekül enthalten können.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören auch Fettsäure-oder Sulfonsäurealkylolamide, die sich z.B. von Mono-oder Diethanolamin, von Dihydroxypropylamin oder anderen Polyhydroxyalkylaminen, z.B. den Glycaminen ableiten. Sie lassen sich durch Amide aus höheren primären oder sekundären Alkylaminen und Polyhydroxycarbonsäuren ersetzen.

Als geeignete Tenside kommen auch kapillaraktive Aminoxide in Betracht; hierzu gehören z.B. die von höheren tertiären, eine hydrophoben Alkylrest und zwei kürzere, bis zu je 4 C-Atome enthaltende Alkyl-und/oder Alkylolreste aufweisenden Aminen abgeleiteten Produkte.

Zwitterionische Tenside enthalten im Molekül sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen. Zu den sauren Gruppen gehören Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure-und Phosphorsäureteilestergruppen. Als basische Gruppen kommen primäre, sekundäre, tertiäre Amin-und quaternäre Ammoniumgruppierungen in Frage. Zwitterionische Verbindungen mit quaternären Ammoniumruppen gehören zum Typ der Betaine.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern, ebenso wie es durch Zusatz nicht tensidartiger organischer Substanzen verändert werden kann. Als Schaumstabilisator eignen sich vor allem bei Tensiden von Sulfonat-oder Sulfattyp kapillaraktive Carboxy-oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics von Alkylolamidtyp; außerdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diöle vorgeschlagen worden.

Produkte mit verringertem Schäumvermögen sind vor allem für die Verwendung in Waschmaschinen bestimmt, wobei manchmal eine begrenzte Schaumdämpfung ausreicht, während in anderen Fällen eine stärkere Schaumdämpfung erwünscht sein kann. Von besonderer praktischer Bedeutung sind Produkte, die im mittleren Temperaturebereich bis zu etwa 65°C noch schäumen, jedoch bei Übergang zu höheren Temperaturen bis zu 100°C, immer weniger Schaum entwickeln.

Ein verringertes Schäumvermögen erhält man vielfach bei Kombinationen verschiedener Tensidtypen, insbesondere bei Kombinationen von synthetischen anionischen Tensiden, vor allem von Sulfaten und/oder Sulfonaten oder von nichtionischen Tensiden einerseits und von Seifen andererseits.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich aber auch durch Zusätze an sich bekannter, nicht tensidischer Schaum-inhibitoren herabsetzen.

Als Gerüstsubstanzen für die Waschmittel gemäß der Erfindung eignen sich schwach sauer, neutral und alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner.

Brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate oder Silikate der Alkalien, weiterhin Mono-, Di- oder Trialkaliorthophosphate, Di- oder Tetraalkalipyrophosphate, als Komplexbildner bekannte Metaphosphate, Alkalisulfate sowie die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xyloisulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoessäure oder Salze von Sulfodicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Als komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich auch die schwach sauer reagierenden Metaphosphate sowie die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere das Tripolyphosphat. Sie können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner ersetzt werden. Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren und andere bekannte organische Komplexbildner, wobei auch Kombinationen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden können.

Als Perborataktivatoren kommen übliche Produkte der Gruppe N-Acetyl-, O-Acetyl-derivate in Frage, wie z.B. Tetracetylethylendiamin, Tetraacetylglycoluril oder z.B. Glucosepentaacetat.

20

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden drei Waschmitteltypen stellvertretend für die zahlreichen möglichen Variationen von Waschmittelformulierungen ausgewählt.

Die Zusammensetzung der in den Beispielen beschriebenen Waschmittel ist aus den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen. Die in den Waschmitteln enthaltenden salzartigen Bestandteile - salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze - liegen als Natrium-Salz vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird; die Prozentangaben bedeuten, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsprozent.

Die verwandten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen bedeuten:

SAS Alkansulfonat, ein aus Paraffin mit 13 bis 18 C-Atomen durch Sulfoxidation erhaltenes Sulfonat.

ABS Alkylvenzolsulfonat, das Salz einer durch Kondensation von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonierung des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

AOS Olefinsulfonat, ein aus Olefingemischen mit 12 bis 18 C-Atomen durch Sulfonieren mit SO_3 und Hydrolysieren des Sulfonierungsproduktes mit Lauge erhaltenes Sulfonat, das im wesentlichen aus Alkansulfonat und Oxyalkansulfonat besteht, daneben aber auch geringe Mengen Disulfonate enthält.

FAAS Fettalkohol-Ethersulfat, hergestellt durch Anlagerung von 3 mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C_{12} bis C_{14} -Alkohols und anschließendes Sulfonieren mit SO_3 und Neutralisieren mit NaOH .

N Nichtionisches Tensid, hergestellt aus einem 1 Mol eines Fettalkohols mit jeweils angegebener Anzahl an C-Atomen durch Umsetzen mit jeweils angegebenen Molen an Äthylenoxid (EO = Ethylenoxid).

Seife aus Fettsäuregemisch mit 16 bis 22 C-Atomen.

CMC Carboxymethylcellulose, Natriumsalz

NaTPP Natriumtripolyphosphat

Die in den Beispielen verwendeten Weichmachersysteme S 1 bzw. S 2 enthalten als Textilweichmacher tertiäre Amine wie angegeben, kristallines Alkalisilikat SKS 10 bzw. SKS 6 und quartäre Ammoniumverbindungen wie angegeben.

Das Natriumsilikat Na-SKS-6 wurde gemäß der DE-OS 3 417 649 hergestellt, auf die hier verwiesen wird.

50

55

Tabelle 1

5 Zusammensetzung der Weichmachersysteme S 1 und S 2

	Bestandteile	S 1	S 2
		Gew.-%	Gew.-%
10	Alkalisilikat SKS-10	70	-
	Alkalisilikat SKS-6	-	70
15	Verbindung der Formel II (Distearylmethylamin)	30	30

Die Herstellung des Weichmachersystems aus kristallinen Alkalisilikaten und tert. Aminen erfolgt, indem man 30 Gewichtsteile Distearylmethylamin in 90 Gew.teile Isopropanol bei 40 °C löst. Nach kurzer Rührzeit, ca. 30 Min., gibt man zu dieser Lösung unter weiterem Rühren 70 T des Alkalisilikats. Man erhält eine
 20 Suspension. Das Lösemittel wird durch vorsichtiges Trocknen im Trockenschrank bei 50 °C entfernt. Die so erhaltene Trockenmasse läßt man möglichst unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erkalten. Das Material wird in einer Reibschale pulverisiert. Das so erhaltene Pulver wird dann den üblichen Bestandteilen des Waschpulers zugemischt.

Die Weichmachersysteme S 1 und S 2 wurden zusammen mit quartären Ammoniumverbindungen wie unten angegeben, in drei verschiedene Waschmitteltypen eingearbeitet. Die quartären Ammoniumverbindungen wurden zuvor an feinverteilte Kieselsäure ®(Sipernat 50) absorbiert und so in Pulverform überführt. Art und Menge der quartären Ammoniumverbindungen sind aus folgender Tabelle 2 ersichtlich. Die Absorption an der Kieselsäure geschah wie oben beschrieben durch kurzzeitiges Erwärmen der Lösung der
 30 quartären Ammoniumverbindung mit der Kieselsäure. Diese pulverförmigen Zubereitungen der quartären Ammoniumverbindungen sollen im folgenden als QAV bezeichnet werden.

Tabelle 2

5
Zusammensetzung der quartären Ammoniumverbindungen (QAV)

Bestandteile	QAV 1	QAV 2	QAV 3
10 Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Diocetyl-dimethyl-			
15 ammoniumchlorid	70	-	-
C ₁₂ -C ₁₆ -Alkyl-trimethyl-			
20 ammoniumchlorid	-	70	-
(R) Sipernat 50	30	30	30

25
Zusammensetzung der Waschmittel (WAMI) = Grobwaschmittel
60 - 95°C

Bestandteile	WAMI 1	2	Kontrolle
	S1/QAV 1	S2/QAV 2	
35 Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Weichmachersystem (S)	15	15	-
Quartäre Ammonium-	3	3	-
40 Verbindung (QAV)			
SAS	8	-	-
ABS	-	8	8
45 N (Talgfettalkohol	2	2	2
+ 11 EO)			
Seife	2	2	2
50 NaTPP /			
Na-Al-Silikat 1 : 1	38	38	38
Na Perborat	10	10	10
Na Metasilikat	5	5	5
55 Perborataktivator	3	3	3

Fortsetzung der Tabelle

Zusammensetzung der quartären Ammoniumverbindungen (QAV)

Bestandteile	QAV 1	QAV 2	QAV 3
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
(TAED, TAGU, GPA,)			
Na Magnesiumsilikat	3	3	3
CMC	2	2	2
Aufheller	0,3	0,3	0,3
Rest zu 100 % Wasser, Parfüm und sonstige Feststoffe		a d	100 %

Kontrolle = handelsübliche Waschmittel ohne
Weichmachungssysteme

TAED	= Tetraacetylethylendiamin
TAGU	= Tetraacetylglukoluril
GPA	= Glucosepentaacetat

Zusammensetzung der Waschmittel (Syntheticwaschmittel) 60°C

Bestandteile	WAMI 3	4	Kontrolle
	S1/QAV 3	S2/QAV 2	
	Gew.-%	Gew.-%	
Weichmachersystem (S)	12	12	-
Quartäre Ammonium- Verbindung (QAV)	2	2	-
SAS	10	-	-
ABS	-	10	10
N (Talgfettalkohol + 11 EO)	2	2	2
Seife	2	2	2

Fortsetzung der Tabelle

5 Zusammensetzung der Waschmittel (Syntheticwaschmittel) 60°C

10	Bestandteile	WAMI 3	4	Kontrolle
		S1/QAV 3	S2/QAV 2	
		Gew.-%	Gew.-%	
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/$			
	Na-Al-Silikat = 1 : 1	32	32	32
15	Na-Pyrophosphat	14	14	14
	Na-Metasilikat	9	9	9
	+ 4 H_2O			
20	CMC	3	3	3
	Aufheller	0,3	0,3	0,3
	Rest zu 100 % Natrium-			
	sulfat, Feuchtigkeit,		a d	100 %
25	Parfüm			

Zusammensetzung der Waschmittel (Feinwaschmittel)

30	Bestandteile	WAMI 5	6	Kontrolle
		S1/QAV 2	S2/QAV 1	
		Gew.-%	Gew.-%	
35	Weichmachersystem (S)	20	22	-
	Quartäre Ammonium-	4	5	-
	Verbindung			
	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/$	12	12	12
40	$\text{Na}_2\text{Al-Silikat} = 1 : 1$			
	Na_2OSiO_2	4	4	4
	CMC	3	3	3
45	SAS	15	-	-
	ABS	-	15	15
	AOS	-	-	-
	FAAS	10	10	10
50	$\text{N}(\text{C}_9\text{-C}_{15}\text{-Alkohol}$	5	5	5
	+ 5 EO)			
	Rest ad 100 % Natrium-			
55	sulfat, Feuchtigkeit,		a d	100 %
	Parfüm			

Als Aufheller werden je nach dem Verwendungszweck der Waschmittel Baumwollaufheller, Polyamid-
aufheller, Polyester- aufheller oder deren Kombination eingesetzt.

Die textileweichmachende Wirkung der Waschmittel WAMI 1-6 wurde im Vergleich zu den entsprechen-
den Kontrollwaschmitteln, die keine Weichmachersysteme enthielten, wie folgt nachgewiesen:

In einer Waschflotte mit jeweils 7,5 g/l der oben beschriebenen Waschmittel mit einem Gehalt des zu
prüfenden Textilweichmachers werden in einer Trommelwaschmaschine (AEG Lavamat Regina de Lux)
Proben von neuem Baumwollfrotteegewebe bei 60°C mit Ballaststoff (Flottenverhältnis 1 : 5 bis 1 : 8)
jeweils dreimal gewaschen. Zur Kontrolle werden 7,5 g/l der oben beschriebenen textilweichmacherfreien
Waschmittel verwendet.

Nach jeder Wäsche wird das Gewebe gespült und hängend getrocknet und anschließend im Klimaraum
24 Std. bei 20°C 60 % relative Luftfeuchtigkeit belassen. Die Bestimmung der bei den Waschversuchen
erzielten weichmachenden Wirkung erfolgt durch Beurteilung des Griffs unabhängig durch jeweils 7 geübte
Personen.

Die Griffbeurteilung wird in Griffnoten von 0 bis 100 ausgedrückt, wobei
100 voller und sehr weicher Griff
0 sehr harter Griff bedeuten.

Die Grenzwerte 0 und 100 sind wie folgt festgelegt:

Proben von neuem Baumwollfrotteestoff werden 10 mal im Waschautomaten unter Kochwa-
schbedingungen in Wasser mit einem handelsüblichen Vollwaschmittel behandelt. Nach dem Trocknen wird
dem derartig vorgehärteten Gewebe die Griffnote 0 gegeben.

Proben eines neuen Baumwollfrotteestoffgewebes werden entappretiert und mit einer Lösung von Di-
stearyl-dimethyl-ammoniumchlorid behandelt (1,5 g Wirksubstanz Weichmacher pro kg Stoff). Dem derartig
weichgemachten Gewebe wird die Griffnote 100 gegeben.

Tabelle 3

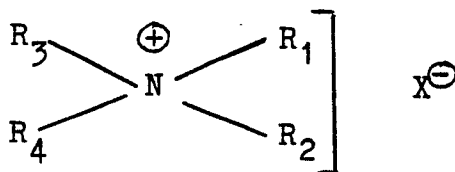
		G r i f f n o t e		
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch
	WAMI 1 (S1/QAV 1)	40	30	40
	WAMI 2 (S2/QAV 2)	45	50	40
	WAMI 3 (S1/QAV 1)	30	40	40
	Kontrolle (ohne Weich- machersysteme)	0	0	0

Ergebnis

Bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Waschmitteln mit Weichmachersystemen (Beispiel WAMI
1-3) erreicht man eine Griffverbesserung von 30-50 % im Vergleich zum Waschpulver der gleichen
Zusammensetzung, aber ohne Weichmachersystem.

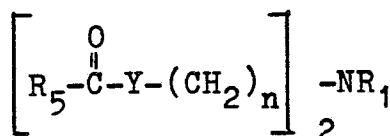
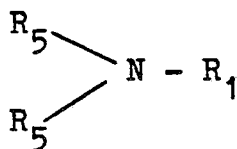
Ansprüche

1. Weichmacher enthaltende Waschmittel, die 0 bis 10 Gew.-% einer quartären Ammoniumverbindung
der Formel

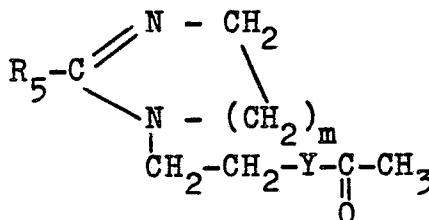


wobei R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₃-Hydroxyalkyl oder Benzyl, R₃ Wasserstoff C₁-C₂₂, vorzugsweise C₁₂-C₂₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl oder Benzyl, R₄ C₁-C₂₂, vorzugsweise C₆-C₂₂-Alkyl, C₄-C₂₂-Alkoxyethyl oder C₄-C₂₂-Alkyl-phenoxyethyl und X ein Anion bedeuten, sowie 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Weichmachersystems enthalten, bestehend aus

a) 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% eines Amins der Formeln



oder



wobei

R₅ C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkoxyethyl oder C₆-C₂₂-Alkylphenoxyethyl,

n eine Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 3,

m 1 oder 2 und Y NH oder O bedeuten und

R₁ die oben angegebenen Bedeutungen hat, und

b) 90 bis 10, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% eines kristallinen Alkalisilikats aus der Gruppe der Phyllosilikate der Formel

$$\text{Me}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$$

wobei Me ein Alkalimetall-Ion oder ein Proton, x eine Zahl kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 4, insbesondere 2, und y eine Zahl kleiner 7x, insbesondere kleiner 2x bedeutet.

2. Weichmacher enthaltende Waschmittel nach Anspruch 1, die 1 bis 5 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindungen sowie 10 bis 15 Gew.-% des Weichmachersystems enthalten, das aus 30 bis 70 Gew.-% bis IV und 70 bis 30 Gew.-% kristallinem Alkalisilikat besteht.

3. Weichmacher enthaltende Waschmittel nach Anspruch 1, worin das Weichmachersystem ein kristallines Alkalisilikat der angegebenen Formel enthält, wobei Me ein Alkalimetall-Ion oder ein Proton, x eine Zahl kleiner 7, vorzugsweise von 1,5 bis 4, insbesondere 2, und y eine Zahl kleiner 7x, insbesondere kleiner 2x bedeutet.

4. Weichmacher enthaltende Waschmittel nach Anspruch 1, die die quartären Ammoniumverbindungen in an feinverteilte Kieselsäure adsorbierter Form enthalten.