



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 401 178 B**

# PATENTSCHRIFT

(12)

(21) Anmeldenummer: 7706/79

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C11D 3/08**

(22) Anmeldetag: 10. 5.1974

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1986

(45) Ausgabetag: 25. 7.1996

(62) Ausscheidung aus Anmeldung Nr.: 3884/74

(30) Priorität:

11. 5.1973 US 359293 beansprucht.  
11. 3.1974 US 450266 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY  
45202 CINCINNATI (US).

(56) Entgegenhaltungen:

AT 368185A    AT 375391B    AT 396691B

(54) WASSERWEICHMACHENDE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND ZUM WASCHEN VON TEXTILIEN

**AT 401 178 B**

Es ist seit langem bekannt, daß Waschmittelzusammensetzungen in weichem Wasser wirksamer sind als in Wasser, das signifikante Mengen von gelösten "Härte"-Kationen, wie Kalziumion, Magnesiumion u.dgl., enthält. Waschwasser ist daher vor der Verwendung weichgemacht worden, üblicherweise, indem das Wasser durch Säulen aus Zeolith oder anderen Kationenaustauschermaterialien geführt wird. Die Verwendung solcher Zeolith- oder anderer Kationenaustauschermaterialien zur Weichmachungsvorbehandlung des Wassers macht einen gesonderten Behälter oder einen gesonderten Apparat notwendig, worin das Wasser langsam durch das Ionenaustauschmaterial perkolieren kann, um die unerwünschten Kationen zu entfernen. Solche Vorbehandlungen zwecks Weichmachung machen zusätzliche Auslagen für den Benutzer notwendig, die sich durch die Notwendigkeit des Kaufes des Weichmachapparates ergeben.

Weitere Mittel, durch die Gewebe optimal unter Bedingungen harten Wassers gewaschen werden können, umfassen die Verwendung wasserlöslicher Gerüststoffsalze und/oder Chelatbildner zwecks Komplexbildung der unerwünschten härtebildenden Kationen und zur wirksamen Unterbindung von Wechselwirkungen mit den Geweben und Detergensmaterialien in der Waschflüssigkeit. Durch Verwendung solcher wasserlöslicher Gerüststoffe werden jedoch notwendigerweise in das zugeführte Wasser gewisse Materialien eingeführt, die in unrichtig behandelten Abwässern unerwünscht sein können. Es besteht daher ein Bedarf für die Schaffung von wasserweichmachenden Gerüststoffen in Waschmittelzusammensetzung ohne das Erfordernis löslicher Gerüststoffzusätze.

Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um eine Gerüststoff- und wasserweichmachende Wirkung gleichzeitig während des Waschabschnittes eines Haushaltswaschverfahrens auszuüben, ohne daß dafür wasserlösliche Detergenszusätze erforderlich sind. Bei einem dieser Verfahren wird ein phosphoryliertes Tuch angewendet, das dem Waschbad zugesetzt werden kann, um Härteionen komplex zu binden und das nach jedem Waschen entfernt werden kann; siehe US-PS Nr. 3,424,545.

Die Verwendung bestimmter Tonmaterialien zur Adsorption von Härteionen aus Waschflüssigkeiten ist ebenfalls vorgeschlagen worden; siehe z.B. Rao, in Soap, Bd. 3, Nr. 3, Seiten 3-13 (1950); Schwarz und Mitarb., "Surface Active Agents and Detergents", Bd. 2, Seiten 297 ff. (1966).

Die Zeolithe, insbesondere die natürlich vorkommenden Aluminosilicatzeolithe, sind zur Verwendung in Waschzusammensetzungen vorgeschlagen worden; siehe US-PS Nr. 2,213,641 und auch US-PS Nr. 2,264,103.

Verschiedene Aluminosilicate sind zur Verwendung als Zusatzmittel für und zur Verwendung mit Waschmittelzusammensetzungen vorgeschlagen worden; siehe z.B. US-PS'n Nr. 923,850; Nr. 1,419,625; und GB-PS'n Nr. 339,355; Nr. 461,103; Nr. 462,591; und Nr. 522,097.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß verschiedene Methoden bisher zur Anwendung gekommen sind, um Härtekationen aus wässrigen Waschsyste men während des Waschabschnittes eines Haushaltswaschverfahrens zu entfernen. Diese Methoden sind jedoch nicht allgemein erfolgreich gewesen, in erster Linie wegen des Unvermögens der beschriebenen Materialien, den Gehalt der wässrigen Waschflüssigkeit an freiem, mehrwertigem Metallion wirksam auf annehmbare Härte werte zu verringern. Um in Waschmittelzusammensetzungen wirklich brauchbar zu sein, muß ein Ionenaustauschmaterial eine genügende Kationenaustauschkapazität aufweisen, um die Härte des Waschbades ohne das Erfordernis übermäßiger Mengen an Ionenaustauscher signifikant zu vermindern. Im übrigen muß das Ionenaustauschmaterial rasch wirken, d.h. es muß die Kationenhärte in einem wässrigen Waschbad auf einen annehmbaren Wert innerhalb der begrenzten Zeit (10 bis 12 Minuten), die während des Waschabschnittes eines Haushaltswaschvorganges zur Verfügung steht, verringern. Optimal wirksame Ionenaustauschmaterialien sollen in der Lage sein, die Kalziumhärte auf 0,017 g/l bis 0,034 g/l innerhalb der ersten 1 bis 3 Minuten des Waschabschnittes zu verringern. Schließlich sind nützliche Kationen-austauschende Gerüststoffe wünschenswerterweise im wesentlichen wasserunlösliche, anorganische Materialien, die geringe oder keine ökologischen Probleme beim Abwasser ergeben.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Aluminosilicatmaterialien sowohl die hohe Ionenaustauschkapazität als auch die rasche Ionenaustauschgeschwindigkeit haben, die für kationenaustauschende Materialien in Waschmittelzusammensetzungen erforderlich sind.

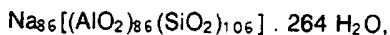
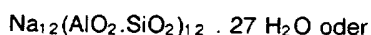
Demgemäß ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, Waschmittelzusammensetzungen zu schaffen, die unlösliche anorganische Aluminosilicationenaustauschmaterialien enthalten.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, Verfahren zum Waschen von Geweben zur Verfügung zu stellen, bei welchen die oben erwähnten Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung beruht zum Teil auf der Entdeckung, daß Waschmittelzusammensetzungen, die zur raschen Verringerung des Gehaltes an freiem, mehrwertigem Metallion in Waschflüssigkeit befähigt sind, nun hergestellt werden können, wenn sie ein spezielles, wasserunlösliches Aluminosilicationenaustauschmaterial in Kombination mit oberflächenaktiven Bestandteilen enthalten.

Demgemäß enthält die erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung

(a) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmaterials der Formel



wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,7  $\mu\text{m}$ , eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g  $\text{CaCO}_3$ /l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) aufweist; und

(b) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen, organischen, oberflächenaktiven Mittels aus der anionische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel und deren Mischungen umfassenden Gruppe.

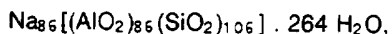
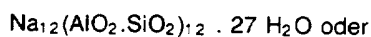
Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten gegebenenfalls zusätzlich zum Ionenaustauschmaterial und zur organischen Detergensverbindung verschiedene andere Bestandteile, die üblicherweise in Waschmittelzusammensetzungen angewendet werden. Insbesondere können hilfsweise wasserlösliche Gerüststoffe in den Zusammensetzungen Anwendung finden, um die Entfernung von Kalziumhärte zu unterstützen und Magnesiumkationen in Wasser komplex zu binden, falls gelöste Magnesiumsalze signifikante Härteprobleme schaffen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen pH-Wert regulierende Mittel enthalten, um den pH-Wert der Waschflüssigkeit innerhalb eines gewünschten Bereiches zu halten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Waschen von Textilien, welches in seinem Wesen darin besteht, daß man die Textilien in wässriger Flotte mit einer erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung behandelt.

Ferner hat die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung zum Gegenstand, welches darin besteht, daß man

(a) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmaterials der Formel



wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,7  $\mu\text{m}$ , eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g  $\text{CaCO}_3$ /l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) aufweist; und

(b) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen, organischen, oberflächenaktiven Mittels aus der anionische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel und deren Mischungen umfassenden Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines Hilfsgerüststoffsalzes vermischt.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens besteht darin, daß man eine wässrige Aufschlämmung des Aluminosilicationenaustauschmaterials, welche das wasserlösliche, organische, oberflächenaktive Mittel, gewünschtenfalls das wasserlösliche Hilfsgerüststoffsalz sowie gegebenenfalls Hilfsstoffmaterialien enthält, unter Bildung einer körnigen Waschmittelzusammensetzung sprühtrocknet.

Ein wesentliches Merkmal der Ionenaustauschmaterialien, wie sie erfindungsgemäß angewendet werden, besteht darin, daß sie in der "Natriumform" vorliegen. Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß beispielsweise die Kalium- und Wasserstoffformen der vorliegenden Aluminosilicate weder die Austauschgeschwindigkeit zeigen, noch die Austauschkapazität haben, die für die optimale Verwendung als Ionenaustauschmaterial notwendig sind.

Ein zweites wesentliches Merkmal der Ionenaustauschmaterialien, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, besteht darin, daß sie in der angegebenen hydratisierten Form vorliegen.

Ein drittes wesentliches Merkmal der Ionenaustauschmaterialien, wie sie erfindungsgemäß angewendet werden, ist deren Teilchengrößenbereich. Die entsprechende Auswahl von Teilchen mit kleiner Teilchengröße führt zu rasch und hoch wirksamen Ionenaustauschmaterialien.

Das nachstehend für die Herstellung der Aluminosilicate angegebene Verfahren trägt allen vorstehend angeführten wesentlichen Elementen Rechnung. Erstens wird bei dem Verfahren eine Verunreinigung des Aluminosilicatproduktes durch von Natrium verschiedene Kationen vermieden. Beispielsweise werden Waschstufen für das Produkt, an denen Säuren oder Basen beteiligt sind, die von Natriumhydroxid verschieden sind, vermieden. Zweitens wird das Verfahren so ausgelegt, daß die Aluminosilicate in ihrer gewünschten hydratisierten Form gebildet werden. Es wird daher ein Erhitzen auf hohe Temperatur und ein Trocknen vermieden. Drittens erfolgt beim Verfahren die Bildung des Aluminosilicatmaterials in einem feinteiligen Zustand mit einem engen Bereich kleiner Teilchengrößen. Selbstverständlich können zusätzliche Mahloperationen angewendet werden, um die Teilchengröße noch weiter zu verringern. Die Notwendigkeit für solche mechanische Zerkleinerungsstufen tritt jedoch bei diesem Verfahren in wesentlich geringerem Maße auf.

Die erfindungsgemäß verwendeten Aluminosilicate können nach dem folgenden Verfahren erhalten werden:

- (a) Auflösung von Natriumaluminat ( $\text{Na AlO}_2$ ) in Wasser unter Bildung einer homogenen Lösung, die vorzugsweise eine Konzentration an  $\text{Na AlO}_2$  von etwa 16,5 Gew.-% aufweist;
- (b) Zugabe von Natriumhydroxid zu der Natriumaluminatlösung der Stufe (a), vorzugsweise bei einem Gewichtsverhältnis von  $\text{NaOH} : \text{Na AlO}_2 = 1 : 1,8$ , und Aufrechterhaltung der Temperatur der Lösung bei etwa  $50^\circ\text{C}$ , bis das gesamte  $\text{NaOH}$  gelöst und eine homogene Lösung gebildet ist;
- (c) Zugabe von Natriumsilicat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit einem  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{O}$  - Gewichtsverhältnis von 3,2 : 1) zur Lösung der Stufe (b) unter Bildung einer Lösung mit einem Gewichtsverhältnis von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{NaOH} = 1,14 : 1$  und einem Gewichtsverhältnis von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{NaAlO}_2 = 0,63 : 1$ ;
- (d) Erhitzen der gemäß Stufe (c) hergestellten Mischung auf  $90^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  und Beibehaltung dieses Temperaturbereiches während etwa 1 Stunde.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Mischung der Stufe (c) auf eine Temperatur unterhalb  $25^\circ\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von  $17^\circ\text{C}$  bis  $23^\circ\text{C}$ , abgekühlt und bei dieser Temperatur während eines Zeitraumes von 25 Stunden bis 500 Stunden, vorzugsweise 75 Stunden bis 200 Stunden, belassen.

Die aus Stufe (d) erhaltene Mischung wird auf eine Temperatur von etwa  $50^\circ\text{C}$  abgekühlt und anschließend filtriert, um die erwünschten Aluminosilicatfeststoffe abzutrennen. Falls die Niedrigtemperatur ( $<25^\circ\text{C}$ )-Kristallisationsmethode angewendet wird, so wird die Fällung ohne zusätzliche Vorbereitungsstufen filtriert. Der Filterkuchen kann gewünschtenfalls von überschüssiger Base durch Waschen befreit werden (dabei wird entionisiertes Wasser bevorzugt, um Kationenverunreinigung zu vermeiden). Der Filterkuchen wird auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 18 Gew.-% bis 22 Gew.-% unter Anwendung einer Temperatur unterhalb  $150^\circ\text{C}$  getrocknet, um übermäßige Entwässerung zu vermeiden. Vorzugsweise wird das Trocknen bei  $100 - 105^\circ\text{C}$  ausgeführt.

Nachstehend ist eine typische Herstellung der Aluminosilicate, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, in einer Anlage im Laboratoriumsmaßstab angegeben.

#### Herstellung von Aluminosilicat

40

Komponente:	kg	kg (wasserfrei)	kg Wasser	Gew.-% des Gesamten:
$\text{NaAlO}_2$	25,974	22,254	3,722	16,40 (wasserfrei)
Natriumsilicat ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,2 : 1$ )	37,134	13,925	23,206	10,26 (wasserfrei)
$\text{NaOH}$	24,732	12,287	12,467	9,05 (wasserfrei)
$\text{H}_2\text{O}$ (entionisiert)	47,88		47,88	64,29

Das Natriumaluminat wird in Wasser unter Rühren gelöst und das Natriumhydroxid wird zugesetzt. Die Temperatur der Mischung wird bei  $50^\circ\text{C}$  gehalten und das Natriumsilicat wird unter Rühren zugesetzt. Die Temperatur der Mischung erhöht man auf  $90^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  und hält sie 1 Stunde in diesem Bereich unter Rühren, um die Bildung von  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$  zu ermöglichen. Man kühlt die Mischung auf  $50^\circ\text{C}$  ab, filtriert und wäscht den Filterkuchen zweimal mit 45 kg entionisiertem Wasser. Den Kuchen trocknet man bei einer Temperatur von  $100$  bis  $105^\circ\text{C}$  bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 18 Gew.-% bis 22 Gew.-%, um das Aluminosilicat Material zu erhalten.

Die in der vorstehenden Weise hergestellten Aluminosilicate sind durch eine kubische Kristallstruktur charakterisiert.

Die Ionenaustauscheigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Aluminosilicate können zweckmäßigerweise mittels einer Kalziumionenelektrode bestimmt werden. Bei dieser Methode werden die Ge-

schwindigkeit und Kapazität der Aufnahme von  $\text{Ca}^{++}$  aus einer wässrigen Lösung, die eine bekannte Menge an  $\text{Ca}^{++}$ -Ion enthält, als Funktion der Menge des der Lösung zugesetzten Aluminosilicationenaustauschmaterials bestimmt.

Die wasserunlöslichen, anorganischen Aluminosilicationenaustauschmaterialien, die in der vorstehenden  
 5 Weise hergestellt worden sind, sind durch einen Teilchendurchmesser von  $0,2\ \mu\text{m}$  bis  $0,7\ \mu\text{m}$ /gekennzeichnet. Der Ausdruck "Teilchendurchmesser" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den jeweils mittleren Durchmesser der einzelnen Teilchen eines gegebenen Ionenaustauschmaterials, wie er durch übliche analytische Methoden bestimmt wird, wie z.B. mikroskopische Bestimmung, Abtastelektronenmikroskop (SEM).

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Aluminosilicationenaustauscher sind ferner durch ihre Kalziumionenaustauschkapazität charakterisiert, die wenigstens  $200\ \text{mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g}$  des Aluminosilicats, berechnet auf wasserfreier Basis, beträgt, und die im allgemeinen im Bereich von  $300\ \text{mg-Äquivalent/g}$  bis  $352\ \text{mg-Äquivalent/g}$  liegt.

Die Ionenaustauschmaterialien, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind ferner durch ihre  
 15 Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit gekennzeichnet, die wenigstens  $0,034\ \text{g CaCO}_3/\text{l min/g}$  Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet), beträgt. Optimal weisen Aluminosilicate für Gerüststoffzwecke eine  $\text{Ca}^{++}$ -Austauschgeschwindigkeit von wenigstens  $0,068\ \text{g CaCO}_3/\text{l min/g}$  Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) auf.

Die Ionenaustauschmaterialien, die in der vorstehenden Weise hergestellt worden sind, können in  
 20 Waschflüssigkeiten in Mengen von  $0,005\ \text{Gew.-%}$  bis  $0,25\ \text{Gew.-%}$  der Flüssigkeit angewendet werden und vermindern den Härtegrad, insbesondere Kalziumhärte, auf Werte von  $0,017$  bis  $0,051\ \text{g CaCO}_3/\text{l}$  innerhalb 1 bis 3 Minuten. Die angewendete Konzentration wird selbstverständlich von der ursprünglichen Härte des Wassers und den Wünschen des Benützers abhängen. In hohem Maße bevorzugte Waschmittelzusammensetzungen enthalten  $20\ \text{Gew.-%}$  bis  $50\ \text{Gew.-%}$  des Aluminosilicatgerüststoffes und  $15\ \text{Gew.-%}$  bis  $50\ \text{Gew.-%}$  der wasserlöslichen, organischen Detergensverbindung. Bei einer anderen in hohem Maße bevor-  
 25 zugten Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen  $10\ \text{Gew.-%}$  bis  $50\ \text{Gew.-%}$  des Aluminosilicatgerüststoffes.

Detergenskomponente.

30 Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können alle Arten von organischen, wasserlöslichen Detergensverbindungen enthalten, da die Aluminosilicationenaustauscher mit allen diesen Materialien verträglich sind. Eine typische Aufzählung der Klassen und Vertreter von Detergensverbindungen, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, findet sich in der US-PS Nr. 3,664,961, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird. Die folgende Aufzählung von  
 35 Detergensverbindungen und Mischungen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind für solche Materialien repräsentativ, stellen jedoch keine Einschränkung dar.

Wasserlösliche Salze der höheren Fettsäuren, d.h. "Seifen", sind als Detergenskomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen brauchbar. Diese Klasse von Detergentien umfaßt die gewöhnlichen Alkalimetallseifen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze der höheren  
 40 Fettsäuren, die 8 bis 24 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome, enthalten. Seifen können durch direkte Verseifung von Fetten und Ölen oder durch Neutralisation der freien Fettsäuren hergestellt werden. Besonders brauchbar sind die Natrium- und Kaliumsalze der Mischungen von Fettsäuren, die sich von Kokosnußöl und Talg ableiten, d.h. Natrium- oder Kaliumtalg- und -kokosnußseifen.

Eine andere Klasse von Detergentien umfaßt wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkalimetall-,  
 45 Ammonium- und Alkylolammoniumsalze, der organischen Schwefelsäurereaktionsprodukte, die in ihrer Molekularstruktur eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und eine Sulfonsäure- oder Schwefelsäureestergruppe aufweisen. (Vom Ausdruck "Alkyl" wird der Alkylabschnitt der Acylgruppen umfaßt.) Beispiele für diese Gruppe synthetischer Detergentien, die einen Teil der Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung darstellen, sind die Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere  
 50 solche, die durch Sulfatieren der höheren Alkohole ( $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ ), gebildet durch Reduktion der Glyzeride von Talg- oder Kokosnußöl, erhalten werden; die Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe 9 bis 15 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigt-kettiger Anordnung enthält, z.B. solche vom in den US-PS'n Nr. 2,200,099 und Nr. 2,477,383 beschriebenen Typ. Besonders wertvoll sind lineare, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, worin die Alkylgruppen im Durchschnitt etwa 13 Kohlenstoffatome aufweisen, abgekürzt als  $\text{C}_{13}\ \text{LAS}$ .  
 55

Andere anionische Detergensverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegen, sind die Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere solche Äther höherer Alkohole, die sich von Talg- und Kokosnußöl ableiten, Natriumkokosnußölfettsäuremonoglyceridsulfonate und -sulfate; und Natrium- oder

Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat, die 1 bis 10 Äthylenoxideinheiten je Molekül enthalten, worin die Alkylgruppen 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

Wasserlösliche nichtionische synthetische Detergentien sind ebenfalls als Detergenskomponente in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung brauchbar. Solche nichtionischen Detergensamaterialien können  
 5 allgemein als Verbindungen definiert werden, die durch Kondensation von Alkylenoxidgruppen (hydrophiler Natur) mit einer organischen hydrophoben Verbindung gebildet werden, die aliphatisch oder alkyларomatisch sein kann. Die Länge der Polyoxyalkylengruppe, die mit irgendeiner besonderen hydrophoben Gruppe kondensiert ist, kann leicht so abgestimmt werden, daß eine wasserlösliche Verbindung erhalten wird, welche das gewünschte Verhältnis von hydrophilen und hydrophoben Elementen aufweist.

10 Eine bekannte Klasse nichtionischer synthetischer Detergentien ist beispielsweise unter der Handelsbezeichnung "Pluronic" auf dem Markt. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base gebildet, die durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol entsteht. Andere geeignete nichtionische synthetische Detergentien umfassen die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen, die eine Alkylgruppe mit 6 bis 12  
 15 Kohlenstoffatomen in entweder geradkettiger oder verzweigt-kettiger Konfiguration aufweisen, mit Äthylenoxid, wobei das Äthylenoxid in Mengen vorliegt, die 5 bis 25 Mol Äthylenoxid je Mol Alkylphenol entsprechen.

Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte der aliphatischen Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in entweder geradkettiger oder verzweigter Konfiguration mit Äthylenoxid, z.B. ein Kokosnußalkohol/Äthylenoxid-Kondensat mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid je Mol Kokosnußalkohol, wobei die Kokosnußalkoholfraction 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, sind ebenfalls nichtionische Detergentien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind.

Semipolare nichtionische Detergentien umfassen wasserlösliche Aminoxide, die einen Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Reste aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3  
 25 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe; wasserlösliche Phosphinoxiddetergentien, die einen Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Reste aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten; und wasserlösliche Sulfoxiddetergentien, die einen Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und einen Rest aus der Alkyl- und Hydroxyalkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten.

30 Ampholytische Detergentien umfassen Derivate aliphatischer oder aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und worin einer der aliphatischen Substituenten 8 bis 18 Kohlenstoffatome und wenigstens ein aliphatischer Substituent eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält.

Zwitterionische Detergentien umfassen Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, in welchen die aliphatischen Reste geradkettig oder verzweigt sein können  
 35 und worin einer der aliphatischen Substituenten 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält.

Andere brauchbare Detergeneverbindungen für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die wasserlöslichen Salze der Ester  $\alpha$ -sulfoierter Fettsäuren, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome in der Fettsäuregruppe und 1 bis 10 Kohlenstoffatome in der Estergruppe enthalten; wasserlösliche Salze von  
 40 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren, die 2 bis 9 Kohlenstoffatome in der Acylgruppe und 9 bis 23 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten; Alkyläthersulfate, die 10 bis 20 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und 1 bis 30 Mole Äthylenoxid enthalten; wasserlösliche Salze von Olefinsulfonaten, die 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten; und  $\beta$ -Alkyloxyalkansulfonate, die 1 bis 3 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und 8 bis 20  
 45 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten.

Bevorzugte wasserlösliche organische Detergensverbindungen für die Verwendung im Rahmen der Erfindung umfassen lineare Alkylbenzolsulfonate, die 11 bis 14 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweisen; die Alkylsulfate mit Alkylgruppen im Talgbereich; die Kokosnußalkylglycerylsulfonate; Alkyläthersulfate, worin der Alkylrest 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und worin der mittlere Äthoxylierungsgrad  
 50 zwischen 1 und 6 variiert; die sulfatierten Kondensationsprodukte von Talgalkohol mit 3 bis 10 Molen Äthylenoxid; Olefinsulfonate, die 14 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; Alkyldimethylaminoxide, worin die Alkylgruppe 11 bis 16 Kohlenstoffatome enthält; Alkyldimethylammoniopropansulfonate und Alkyldimethylammoniohydroxypropansulfonate, worin die Alkylgruppe in beiden Typen 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält; Seifen, wie sie oben definiert sind; die Kondensationsprodukte von Talgfettalkohol mit 11 Molen  
 55 Äthylenoxid; und das Kondensationsprodukt eines sekundären Alkohols ( $C_{13}$  im Mittel) mit 9 Molen Äthylenoxid.

Speziell bevorzugte Detergentien, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, umfassen: Natrium-linear- $C_{10}$ - $C_{18}$ -alkylbenzolsulfonat; Triäthanolamin- $C_{10}$ - $C_{18}$ -alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalalkylsulfat; Natri-

umkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes eines Talgalkohols mit 3 bis 10 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit 6 Molen Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt von Talgfettalkohol mit 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid; und die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren, die 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten.

Irgendwelche der vorstehenden Detergentien können allein oder als Gemische angewendet werden. Beispiele von im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Detergensgemischen sind folgende:

Eine speziell bevorzugte Alkyläthersulfatdetergenskomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist ein Gemisch von Alkyläthersulfaten, wobei dieses Gemisch eine durchschnittliche (arithmetisches Mittel) Kohlenstoffkettenlänge innerhalb des Bereiches von 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 14 bis 15 Kohlenstoffatomen, und einen mittleren (arithmetisches Mittel) Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4 Molen Äthylenoxid, vorzugsweise 2 bis 3 Molen Äthylenoxid, aufweist; siehe DE-OS 2 355 940.

Insbesondere enthalten solche bevorzugte Mischungen 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, 55 Gew.-% bis 70 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>18-19</sub>-Verbindungen. Ferner enthalten solche bevorzugte Alkyläthersulfatmischungen 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen ohne Äthoxylierung, 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, 12 Gew.-% bis 22 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8.

Beispiele für Alkyläthersulfatgemische, die in die oben angegebenen Bereiche fallen, sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	I	II	III	IV
Mittlere Kohlenstoffkettenlänge (Anzahl der C-Atome)	14,86	14,68	14,86	14,88
12-13 C-Atome (Gew.-%)	4	1	1	3
14-15 C-Atome (Gew.-%)	55	65	65	57
16-17 C-Atome (Gew.-%)	36	33	33	38
18-19 C-Atome (Gew.-%)	5	1	1	2
Mittlere Äthoxylierungsgrad (Anzahl der Mole Äthylenoxid)	1,98	2,25	2,25	3,0
0 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	15	21	22,9	18
1-4 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	63	59	65	55
5-8 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	21	17	12	22
9+ Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	1	3	0,1	5
Salz	K	Na	Na	Na

Bevorzugte "Olefinsulfonat"-Detergensgemische, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen Olefinsulfonate, die 10 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten. Solche Materialien können durch Sulfonierung von  $\alpha$ -Olefinen mittels unkomplexem Schwefeldioxid und anschließende Neutralisation unter Bedingungen, unter welchen vorhandene Sultone zu den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten hydrolysiert werden, hergestellt werden. Die  $\alpha$ -Olefin-Ausgangsmaterialien enthalten vorzugsweise 14 bis 16 Kohlenstoffatome. Diese bevorzugten  $\alpha$ -Olefinsulfonate sind in der US-PS Nr. 3,332,880 beschrieben, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Bevorzugte  $\alpha$ -Olefinsulfonatgemische bestehen im wesentlichen aus 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente A, 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente B und 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% einer Komponente C, worin

(a) die Komponente A ein Gemisch aus Doppelbindungsstellungsisomeren wasserlöslicher Salze von Alken-1-sulfonsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Mischung der Stellungenisomeren 10 % bis 25 % eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers, 30 % bis 70 % eines  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Isomers, 5 % bis 25 % eines  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Isomers und 5 % bis 10 % eines  $\delta,\epsilon$ -ungesättigten Isomers enthält;

- (b) die Komponente B ein Gemisch wasserlöslicher Salze bifunktionell substituierter schwefelhaltiger gesättigter aliphatischer Verbindungen mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die funktionellen Einheiten Hydroxy- und Sulfonatgruppen darstellen und die Sulfonatgruppen stets am endständigen Kohlenstoffatom vorliegen, während die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das  
 5 wenigstens 2 Kohlenstoffatome entfernt von den endständigen Kohlenstoffatomen liegt und wenigstens 90 % der Hydroxygruppensubstitutionen in den Stellungen 3, 4 und 5 vorliegen; und
- (c) die Komponente C eine Mischung darstellt, die aus 30 % bis 95 % wasserlöslichen Salzen von Alkendisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 5 % bis 70 % wasserlöslichen Salzen von Hydroxydisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen besteht, wobei die Alkendisulfonate eine Sulfonat-  
 10 gruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden und eine zweite Sulfonatgruppe an ein inneres Kohlenstoffatom, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegt, gebunden aufweisen, und die Alkendidoppelbindung zwischen dem endständigen Kohlenstoffatom und dem 7. Kohlenstoffatom liegt, und wobei die Hydroxydisulfonate gesättigte aliphatische Verbindungen mit einer an ein endständiges Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonatgruppe, einer zweiten Sulfonat-  
 15 gruppe, die an ein inneres, nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegendes Kohlenstoffatom gebunden ist, und einer Hydroxygruppe, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome entfernt von der Bindungsstelle der zweiten Sulfonatgruppe liegt, sind.

## 20 Hilfsgerüststoffe.

Wie oben angegeben können die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung zusätzlich zu den Aluminosilicationenaustauschmaterialien hilfsweise wasserlösliche Gerüststoffe, wie sie zur Verwendung  
 25 in Waschmittelzusammensetzungen vorgesehen sind, enthalten. Solche Hilfsgerüststoffe können zur Unterstützung der Komplexbildung von härtebildenden Ionen angewendet werden und sind insbesondere in Kombination mit den Aluminosilicationenaustauschmaterialien in Situationen wertvoll, in welchen Magnesiumionen in signifikantem Ausmaß zur Wasserhärte beitragen. Solche Hilfsgerüststoffe können in Konzentrationen von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen angewendet werden, um deren Hilfsgerüststoffaktivität auszunützen. Die  
 30 Hilfsgerüststoffe, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewendet werden können, umfassen irgendwelche der üblichen anorganischen und organischen wasserlöslichen Gerüststoffsalze.

Solche Hilfsgerüststoffe können beispielsweise wasserlösliche Salze von Phosphaten, Pyrophosphaten, Orthophosphaten, Polyphosphaten, Phosphonaten, Carbonaten, Polyhydroxysulfonaten, Silicaten, Polyaceta-  
 35 ten, Carboxylaten, Polycarboxylaten und Succinaten sein. Spezielle Beispiele für anorganische Phosphatgerüststoffe umfassen Natrium- und Kaliumtripolyphosphate, -pyrophosphate, -phosphate und -hexameta-  
 phosphate. Die Polyphosphonate umfassen insbesondere beispielsweise die Natrium- und Kaliumsalze von Äthylendiphosphonsäure, die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1,1,2-triphosphonsäure und die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1,1,2-triphosphonsäure. Beispiele für diese und andere Phosphorgerüststoffverbindungen finden sich in den US-PS'n Nr. 3,159,581; Nr. 3,213,030; Nr. 3,422,021; Nr. 3,422,137;  
 40 Nr. 3,400,176; und Nr. 3,400,148, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Phosphorfreie komplexbildende Mittel können ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Hilfsgerüststoffe verwendet werden.

Spezielle Beispiele phosphorfreier, anorganischer Hilfsgerüststoffe umfassen wasserlösliche anorgani-  
 45 sche Carbonat-, Bicarbonat- und Silicatesalze. Die Alkalimetall-, z.B. Natrium- und Kalium-, -carbonate, -bicarbonate und -silicate sind im Rahmen der Erfindung besonders brauchbar.

Wasserlösliche organische Hilfsgerüststoffe sind im Rahmen der Erfindung ebenfalls brauchbar. Beispielsweise sind die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumpolyacetate, -carboxylate, -polycarboxylate und -polyhydroxysulfonate brauchbare Hilfsgerüststoffe in den erfindungsgemäßen Zusam-  
 50 mensetzungen. Spezielle Beispiele für Polyacetat- und Polycarboxylat-Gerüststoffsalze umfassen Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze der Äthylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Oxydibornsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren und Citronensäure.

In hohem Maße bevorzugte phosphorfreie Hilfsgerüststoffmaterialien umfassen Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilicat, Natriumcitrat, Natriumoxydiscuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat  
 55 und Natriumäthylendiamintetraacetat sowie deren Mischungen.

Andere in hohem Maße bevorzugte Hilfsgerüststoffe sind die Polycarboxylatgerüststoffe, die in der US-PS Nr. 3,308,067 beschrieben sind und auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird. Beispiele solcher Materialien umfassen die wasserlöslichen Salze von Homo- und



Copolymeren aliphatischer Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, 1,1,2,2-Äthantetracarbonsäure, Weinsäure und Ketomalonsäure.

Weitere bevorzugte Hilfsgerüststoffe für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze, von Carboxymethoxymalonat, Carboxymethoxysuccinat, cis-Cyclohexanhexacarboxylat, cis-Cyclopentantetracarboxylat und Phloroglucintrisulfonat.

Besondere Beispiele von in hohem Maße bevorzugten phosphorhaltigen Hilfsgerüststoffsalzen für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Alkalipyrophosphate, wobei das Gewichtsverhältnis von Ionenaustauschmaterial zu Pyrophosphat im Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1 liegt. Weitere bevorzugte Hilfs-Cogerüststoffe, wie Natriumtripolyphosphate und die Alkalisalze von Nitrilotriessigsäure, ergeben ebenfalls überlegene Leistung bei einem Gewichtsverhältnis von Ionenaustauschmaterial zu Hilfsgerüststoffsalz im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 3. Die Ionenaustauschaluminosilicate in Kombination mit Citrathilfsgerüststoffsalzen ergeben eine überlegene Entfernung freier Metallionen in Waschflüssigkeiten, wenn die verwendeten Zeolithe ein Molverhältnis von  $\text{AlO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  aufweisen. Die obigen bevorzugten Bereiche von Hilfsgerüststoff zu Aluminosilicat der Gerüststoffkomponente können durch Gemische dieser Gerüststoffe repräsentiert werden.

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung, welche die Aluminosilicationenaustauschmaterialien und die wasserlöslichen Hilfsgerüststoffe enthalten, sind deswegen wertvoll, weil das Aluminosilicat bevorzugterweise Kalziumionen in Gegenwart des Hilfsgerüststoffmaterials adsorbiert. Demgemäß werden die härtebildenden Kalziumionen in erster Linie aus der Lösung durch das Aluminosilicat entfernt, während die Hilfsgerüststoffe für die komplexe Bindung anderer mehrwertiger härtebildender Ionen, wie Magnesium- und Eisenionen, verfügbar bleiben.

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung können alle Art von zusätzlichen Materialien enthalten die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen gefunden werden. Beispielsweise können solche Zusammensetzungen Verdickungsmittel und Schmutzsuspendiermittel, wie Carboxymethylcellulose u.dgl., enthalten. Enzyme, insbesondere die proteolytischen und lipolytischen Enzyme, wie sie üblicherweise in detergenschaltigen Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden, können darinnen ebenfalls vorliegen. Verschiedene Parfums, optische Bleichmittel, Füllstoffe, das Zusammenbacken verhindernde Mittel, Gewebeweichmacher u.dgl. können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen, um die üblichen Vorteile zu erhalten, die sich durch die Verwendung solcher Materialien in Waschmittelzusammensetzungen ergeben. Andere solche Zusatzmaterialien sind im Rahmen der Erfindung brauchbar, sofern sie in Gegenwart der Aluminosilicationenaustauschmaterialien damit veträglich und stabil sind.

Die körnigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung können vorteilhafterweise auch eine Peroxybleichkomponente in einer Menge von 3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 8 Gew.-% bis 33 Gew.-%, enthalten. Beispiele für geeignete Peroxybleichkomponenten zur Verwendung im Rahmen der Erfindung umfassen Perborate, Persulfate, Persilicate, Perphosphate, Percarbonate und allgemeiner alle anorganischen und organischen Peroxybleichmittel, die dafür bekannt sind, daß sie in Waschmittelzusammensetzungen verwendbar sind.

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung können nach irgendeiner der verschiedenen bekannten Verfahrensweisen zur Herstellung handelsüblicher Waschmittelzusammensetzungen hergestellt werden. Beispielsweise können die Zusammensetzungen durch einfaches Zumischen des Aluminosilicationenaustauschmaterials zu der wasserlöslichen organischen Detergensverbindung gewonnen werden. Das Hilfsgerüststoffmaterial und gegebenenfalls angewendete Zusätze können, soweit erwünscht, einfach beigegeben werden. Alternativ kann eine wässrige Aufschlammung des Aluminosilicationenaustauschmaterials, welche gelöste wasserlösliche organische Detergensverbindung und die wahlweise angewendeten Hilfsmaterialien enthält, in einem Turm sprühgetrocknet werden, um die körnige Zusammensetzung zu erhalten. Die Körner solcher sprühgetrockneter Waschmittelzusammensetzungen enthalten das Aluminosilicationenaustauschmaterial, die organische Detergensverbindung und die wahlweise angewendeten Hilfsmaterialien.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen werden in wässrigen Flüssigkeiten verwendet, um Oberflächen, insbesondere Gewebeoberflächen, zu reinigen, wobei irgendeine der Wasch- und Reinigungsstandardmethoden angewendet wird. Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besonders für die Verwendung in automatischen Standardwaschmaschinen bei Konzentrationen von 0,01 Gew.-% bis 0,50 Gew.-% geeignet. Optimale Ergebnisse werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem wässrigen Waschbad in einer Menge von wenigstens 0,10 Gew.-% angewendet werden. Wie bei den meisten im Handel erhältlichen detergenschaltigen Waschmittelzusammensetzungen der Fall, werden die trockenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen üblicherweise

einer gewöhnlichen wässrigen Waschlösung in einer Menge von 1,0 Becher/65 l des Waschwassers zugesetzt.

Obgleich die Aluminosilicationenaustauschmaterialien, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden, die Entfernung von Kalziumhärteionen innerhalb eines weiten pH-Bereiches bewirken, wird es bevorzugt, daß  
 5 Waschmittelzusammensetzungen, die solche Materialien enthalten, einen pH-Wert im Bereich von 8,0 bis 11, vorzugsweise 9,5 bis 10,2, aufweisen. Wie dies bei anderen Standardwaschmittelzusammensetzungen der Fall ist, üben die Zusammensetzungen ihre Wirkung in optimaler Weise innerhalb des basischen pH-Bereiches zur Entfernung von Schmutz, Triglyceridschmutz und Flecken aus. Obgleich die erfindungsgemäß eingesetzten Aluminosilicate an sich eine basische Lösung ergeben, können die Waschmittelzusammensetzungen, die das Aluminosilicat und die organische Detergensverbindung enthalten, zusätzlich 5  
 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% eines pH-Wert einregelnden Mittels enthalten. Solche Zusammensetzungen können auch die Hilfserüststoffmaterialien und die wahlweise anzuwendenden Bestandteile, wie sie oben beschrieben sind, enthalten. Das pH-Wert einstellende Mittel, das in solchen Zusammensetzungen verwendet wird, wird derart ausgewählt, daß der pH-Wert einer 0,05 gew.-%igen wässrigen Mischung der Zusammensetzung im Bereich von 9,5 bis 10,2 liegt.

Die gegebenenfalls anzuwendenden, pH-Wert einstellenden Mittel, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, umfassen beliebige der wasserlöslichen basischen Materialien, welche üblicherweise in Waschmittelzusammensetzungen angewendet werden. Typische Beispiele für solche wasserlösliche Materialien umfassen die Natriumphosphate; Natriumsilicate, insbesondere solche, die Siliziumdioxid : Natrium-  
 20 oxid-Gew.-Verhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 3,2 aufweisen, vorzugsweise von 1 : 1,7 bis 1 : 2,3; Natriumhydroxid; Kaliumhydroxid; Triäthanolamin; Diäthanolamin; Ammoniumhydroxid u.dgl.. Bevorzugte pH-Wert einregelnde Mittel umfassen Natriumhydroxid, Triäthanolamin und Natriumsilicat.

Die folgenden Beispiele sind typisch für erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzungen, stellen jedoch keine Beschränkung der Erfindung dar.

25 **Beispiel 1** : ES wird eine sprühgetrocknete Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die folgende Zusammensetzung aufweist:

<u>Komponente:</u>	<u>Gew. -%:</u>
Oberflächenaktives System, enthaltend:	22
Natriumtalgalkylsulfat 18 %	Gew.-Ver- hältnis anionische zu nicht- ionischen Bestand- teilen= 4,5 : 1
Kondensationsprodukt aus 1 Mol eines sekun- dären Fettalkohols mit etwa 15 Kohlenstoffato- men und etwa 9 Molen Äthylenoxid 4 %	
* $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	74
45 Wasser	4
50 * Hergestellt in der oben beschriebenen Weise; mittlerer Teilchendurchmesser: $5\mu\text{m}$ .	

55 Die vorstehende Zusammensetzung ergibt eine ausgezeichnete Gewebewaschleistung, wenn sie unter üblichen Bedingungen der Haushaltswäsche in einer Waschflüssigkeit mit einer Härte von 0,12 g/l bei einer Konzentration der Zusammensetzung in der Waschflüssigkeit von etwa 0,12 Gew.-% angewendet wird. Unter solchen Bedingungen erweist sich die Schaumbildung und Reinigungsleistung der Zusammensetzung

des Beispiels 1 im Vergleich zu üblichen vollgerüststoffhaltigen, hochschäumenden anionischen Detergensansätzen als günstig. Eine solche Zusammensetzung ist schüttfähig und wird mit üblichen Sprühtrockeneinrichtungen hergestellt.

5 Zusammensetzungen mit im wesentlichen gleichen Leistungsmerkmalen werden erhalten, wenn in der oben beschriebenen Zusammensetzung des Beispiels 1 das Natriumtalgalkylsulfat durch eine äquivalente Menge von Kaliumtalgalkylsulfat, Natriumkokosnußalkylsulfat, Kaliumkokosnußalkylsulfat, Natriumdecylbenzolsulfonat, Natriumundecylbenzolsulfonat, Natriumtridecylbenzolsulfonat, Natriumtetradecylbenzolsulfonat, Natriumtetrapropylbenzolsulfonat, Kaliumdecylbenzolsulfonat, Kaliumundecylbenzolsulfonat, Kaliumtridecylbenzolsulfonat, Kaliumtetradecylbenzolsulfonat bzw. Kaliumtetrapropylbenzolsulfonat ersetzt wird.

10 Zusammensetzungen mit im wesentlichen gleicher Qualität, im wesentlichen gleichen physikalischen Kennmerkmalen und im wesentlichen gleicher Verarbeitbarkeit werden erhalten, wenn in der oben beschriebenen Zusammensetzung des Beispiels 1 das Kondensationsprodukt aus dem sekundären Alkohol mit 15 Kohlenstoffatomen und 9 Molen Äthylenoxid durch eine äquivalente Menge des Kondensationsproduktes von Tridecylalkohol mit etwa 6 Molen Äthylenoxid (HLB = 11,4); des Kondensationsproduktes von  
15 Kokosnußfettalkohol mit etwa 6 Molen Äthylenoxid (HLB = 12,0); Neodol 23 - 6,5 (HLB = 12; ein Produkt aus primären C<sub>12-13</sub>-Alkoholen, die in einem Ausmaß von etwa 20 % eine 2-Methylverzweigung aufweisen, welche Alkohole mit 6,5-molaren Anteilen Äthylenoxid kondensiert sind); Neodol 25 - 9 (HLB = 13,1; ein Produkt aus primären C<sub>12-15</sub>-Alkoholen, die in einem Ausmaß von etwa 20 % eine 2-Methylverzweigung aufweisen, welche Alkohole mit 9-molaren Anteilen Äthylenoxid kondensiert sind); bzw. Tergitol 15-S-9 (HLB  
20 = 13,3; ein Produkt aus sekundären linearen C<sub>11-15</sub>-Alkoholen, die mit 9 Moläquivalenten Äthylenoxid kondensiert sind) ersetzt wird.

25

30

35

40

45

50

55

**Beispiel 2** : Es wird eine sprühgetrocknete Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die in sowohl  $\text{Ca}^{++}$ - als auch  $\text{Mg}^{++}$ -Härte aufweisendem Wasser brauchbar ist; sie weist folgende Zusammensetzung auf:

5	<u>Komponente:</u>	<u>Gew.-%:</u>
	Oberflächenaktives System, enthaltend:	24,7
10	Natrium-linear-alkyl- benzolsulfonat, worin die Alkylgruppe im Durchschnitt eine Länge von etwa 11,8 Kohlen- stoffatomen aufweist	20 %
15	Kondensationsprodukt aus 1 Mol Kokosnuß- fettalkohol und etwa 6 Molen Äthylenoxid	4,7 %
20	Gew.-Ver- hältnis anionische zu nicht- ionischen Bestand- teilen= 4,26 : 1	
	* $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	25,0
25	Natriumsilicat ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ Gew.-Verhältnis: 1 : 2,4)	15,0
	Natriumcitrat	20,0
30	Natriumacetat	5,0
	Natriumtoluolsulfonat	2,0
	Wasser	4,0
35	Geringere Bestandteile	Rest
40	* Hergestellt in der oben beschriebenen Weise; mittlerer Teilchendurchmesser: 7,5µm.	

Die Zusammensetzung des Beispiels 2 liefert ausgezeichnete Gewebereinigungsleistung, wenn sie unter üblichen Bedingungen der Haushaltswäsche einer Waschflüssigkeit mit gemischter  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Mg}^{++}$ -Härte von 0,12 g/l bei einer Konzentration der Zusammensetzung in der Waschflüssigkeit von etwa 0,12 Gew.-% angewendet wird. Der pH-Wert der Zusammensetzung dieser Lösung beträgt etwa 10,2. Unter solchen Bedingungen erweist sich die Schaumleistung der Zusammensetzung des Beispiels 2 als günstig im Vergleich mit jener von üblichen, vollgerüststoffhaltigen, hochschäumenden anionischen Waschmittelan-

sätzen. Eine solche Zusammensetzung ist leicht schüttbar und lagerstabil; sie wird mit der üblichen Sprühtrocknungsvorrichtung hergestellt.

Zusammensetzungen mit im wesentlichen gleicher Leistungsgüte, im wesentlichen gleichen physikalischen Kennmerkmalen und im wesentlichen gleicher Verarbeitbarkeit werden erhalten, wenn in der obigen Zusammensetzung das Natriumcitrat durch eine äquivalente Menge von Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilicat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat, Natriumäthylendiamintetraacetat, Natriumpolymaleat, Natriumpolyitaconat, Natriumpolymesaconat, Natriumpolyfumarat, Natriumpolyaconitat, Natriumpolycitraconat, Natriumpolymethylenmalonat bzw. deren Mischungen ersetzt wird.

Eine Zusammensetzung mit im wesentlichen gleicher Leistungsgüte, im wesentlichen gleichen physikalischen Kennmerkmalen und im wesentlichen gleicher Verarbeitbarkeit wird erhalten, wenn in die Zusammensetzung des obigen Beispiels 2 etwa 3 Gew.-% Natriumperboratfeststoffe einverleibt werden, während alle anderen Komponenten in im wesentlichen den gleichen relativen Anteilen beibehalten werden. Solche Perboratzusammensetzungen sind insbesondere zur Verwendung unter den Waschbedingungen geeignet, die üblicherweise in Europa Anwendung finden.

Ersetzt man in der obigen Zusammensetzung das gesamte System an oberflächenaktiven Bestandteilen durch eine äquivalente Menge der Alkyläthersulfatgemische I, II, III bzw. IV, wie sie in Tabelle 1 aufscheinen, so wird eine ausgezeichnete Detergenleistung erhalten.

**Beispiel 3 :** Eine phosphorfreie Detergenzusammensetzung wird aus den folgenden Komponenten hergestellt:

<u>Komponente:</u>	<u>Gew.-%:</u>
* Oberflächenaktives System	35
Triäthanolamin (Mittel zur pH-Wert-Einstellung)	7
NaOH (Mittel zur pH-Wert-Einstellung)	0,5
* $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	35
Natriumcitrat	15
Wasser und geringfügige Bestandteile	Rest
* Das oberflächenaktive System enthält ein $\alpha$ -Olefin sulfonatgemisch, das im wesentlichen aus 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente A, 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente B und 2 % bis 15 % einer Komponente C besteht, wobei	
(a) die Komponente A ein Gemisch von Doppelbindungsstellungsisomeren wasserlöslicher Salze von Alken-1-sulfonsäuren, enthaltend 10 bis 24 Kohlenstoffatome, wobei die Mischung der Stellungsisomeren 10 % bis 25 % eines $\alpha, \beta$ -ungesättigten Isomers, 30 % bis 70 % eines $\beta, \gamma$ -ungesättigten Isomers, 5 % bis 25 % eines $\gamma, \delta$ -ungesättigten Isomers und 5 % bis 10 % eines $\delta, \epsilon$ -ungesättigten Isomers enthält;	
(b) die Komponente B eine Mischung von wasserlöslichen Salzen bifunktionell substituierter, schwefelhaltiger, gesättigter aliphatischer Verbindungen mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei die funktion-	

nellen Einheiten Hydroxy- und Sulfonatgruppen darstellen und die Sulfonatgruppen stets am endständigen Kohlenstoffatom vorliegen, während die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das wenigstens 2 Kohlenstoffatome von den endständigen Kohlenstoffatomen entfernt liegt, und wenigstens 90 % der Hydroxygruppensubstitutionen in 3-, 4- und 5-Stellungen vorliegen; und

- (c) die Komponente C ein Gemisch darstellt, das aus 30% bis 95% wasserlöslichen Salzen<sup>n</sup> von Alkendisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 5 % bis 70 % wasserlöslichen Salzen von Hydroxydisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, besteht, wobei die Alkendisulfonate eine Sulfonatgruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom und eine zweite Sulfonatgruppe an ein inneres Kohlenstoffatom, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome von endständigen Kohlenstoffatom entfernt ist, gebunden aufweisen, und die Alkendidoppelbindung zwischen dem endständigen Kohlenstoffatom und dem 7. Kohlenstoffatom liegt, und wobei die Hydroxydisulfonate gesättigte aliphatische Verbindungen mit einer an ein endständiges Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonatgruppe, einer zweiten, an ein inneres Kohlenstoffatom, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome von dem endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegt, gebundenen Sulfonatgruppe und einer Hydroxygruppe sind, die an ein nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome von der Bindungsstelle der zweiten Sulfonatgruppe entfernt liegendes Kohlenstoffatom gebunden ist.

**\*\* Hergestellt wie oben beschrieben.**

**Mittlere Teilchendurchmesser: 12µm.**

Die Zusammensetzung des Beispiels 3 wird zu einem wässrigen Bad von 43°C in einer Menge von 0,15 Gew.-% zugesetzt und zum Waschen ölgiger Gewebe verwendet. Es werden ausgezeichnete Reinigungsergebnisse erhalten unter Bedingungen, bei denen die anfänglich Wasserhärte 0,12 g/l bis 0,206 g/l gemischte Härte beträgt.

Wird in der oben angegebenen Zusammensetzung das oberflächenaktive System durch eine äquivalente Menge von Natrium-linear-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; dem Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes eines Talgalkohols mit 3 bis 10 Molen Äthylenoxid; dem Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit etwa 6 Molen Äthylen-

oxid; dem Kondensationsprodukt von Talgfettalkohol mit etwa 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid und den wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalzen höherer Fettsäuren mit 8-24 C-Atomen bzw. deren Mischungen ersetzt, so werden äquivalente Ergebnisse sichergestellt.

Wird in der obigen Zusammensetzung das oberflächenaktive System durch eine äquivalente Menge einer Mischung von Alkyläthersulfatverbindungen ersetzt, die 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer Mischung von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen; 55 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Mischung von C<sub>14-15</sub>-Verbindungen; 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% einer Mischung von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen; 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer Mischung von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen enthalten, wobei 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% von einer Mischung aus Verbindungen ohne Äthoxylierung; 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% von einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4; 12 Gew.-% bis 22 Gew.-% von einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8; und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% von einer Mischung von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8 gebildet werden, so werden äquivalente Ergebnisse sichergestellt.

Wird in der oben angegebenen Zusammensetzung das Natriumcitrat durch eine äquivalente Menge von Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilicat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat und die polymeren Carboxylate, wie sie in der US-PS Nr. 3,308,067 beschrieben sind, bzw. deren Mischungen ersetzt, so wird eine wirksame Detergenswirkung in hartem Wasser sichergestellt.

Wird in der obigen Zusammensetzung das Natriumcitrat nacheinander durch eine äquivalente Menge der Natrium- und Kaliumsalze von Carboxymethyloxymalonat, Carboxymethyloxysuccinat, cis-Cyclohexanhexacarboxylat, cis-Cyclopentantetracarboxylat bzw. Phloroglucintrisulfonat ersetzt, so wird eine wirksame Detergenswirkung in hartem Wasser sichergestellt.

**Beispiel 4 :** Aus den folgenden Komponenten wird ein Waschmittelgranulat auf Seifenbasis hergestellt:

Komponente:	Gew.-%:
Natriumseife <sup>(1)</sup>	42,6
Kaliumseife <sup>(1)</sup>	11,2
TAE <sub>3</sub> S <sup>(2)</sup>	10,7
C <sub>11,8</sub> LAS <sup>(3)</sup>	8,8
Natriumsilicat	8,9
Natriumcitrat	11,9
Aufheller	0,57
Parfum	0,17
Wasser	3,4
Verschiedenes	Rest

(1) = Seifengemisch, enthaltend 90 % Talg- und 10 % Kokosnußseifen;

(2) = Natriumsalz von äthoxyliertem Talgalkylsulfat mit im Durchschnitt etwa 3 Äthylenoxideinheiten je Molekül;

(3) = Natriumsalz von linear-Alkylbenzolsulfonat mit einer mittleren Alkylkettenlänge von etwa 12 Kohlenstoffatomen.

75 Gew.-Teile der Körner auf Seifenbasis, die wie oben angegeben hergestellt worden sind, werden mit 25 Gew.-Teilen Na<sub>12</sub>(AlO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>.27 H<sub>2</sub>O (hergestellt in der oben angegebenen Weise; Teilchengröße 25 µm) vermischt. Die Zusammensetzung wird in einer Menge von 0,12 Gew.-% der Waschflüssigkeit angewendet und ergibt ausgezeichnete Gewebereinigungs- und Schaumbildungseigenschaften in Wasser mit einer Härte von 0,171 g/l.

Die Zusammensetzung des Beispiels 4 wird durch Zugabe von 3 Gew.-Teilen Natriumperborat modifiziert, wobei ausgezeichnete Heißwasser- (54 - 82°C) Reinigungseigenschaften sichergestellt werden.

Wie aus den vorstehenden Angaben ersehen werden kann, können die Aluminosilicationenaustauschmaterialien jeder Art von Detergenszusammensetzungen zugesetzt werden. Außerdem können die Aluminosilicatgerüststoffe in Kombination mit wasserlöslichen Hilfsgerüststoffen, die Magnesium-, Eisen- und andere mehrwertige wasserhärtebildende Kationen komplex binden, ebenfalls in Kombination mit jeder Art

von Detergensenzusammensetzungen verwendet werden.

**Beispiel 5 :** Ein Detergensenbasisgranulat mit der folgenden Zusammensetzung wird durch übliches Sprüh-trocknen hergestellt:

5

10

15

Bestandteile:	Gew.-Teile:
TAE <sub>3</sub> S <sup>(1)</sup>	14,5
Natriumtalgalkylsulfat	2,5
Silicatfeststoffe (Verhältnis Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub> = 2,0)	13,0
Natriumsulfat	15,0
Geringere Bestandteile einschließlich Natriumtoluolsulfonat, Trinatriumsulfosuccinat, Feuchtigkeit usw.	5,0
	Summe 50,0

(1) = Natriumsalz von äthoxyliertem Talgalkylsulfat mit im Durchschnitt etwa 3 Äthylenoxideinheiten je Molekül.

20 Es wird dann eine Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die das obige Detergensenbasisgranulat und eine Gerüststoffkomponente, wie sie nachstehend angegeben ist, in den nachstehend angeführten Anteilen enthält. Die so erhaltene Zusammensetzung wird zur Reinigung von Polyesterlappen verwendet, die mit einer tonhaltigen Schmutzzusammensetzung fleckig gemacht worden sind. Zu diesem Zweck werden die Lappen 10 Minuten bei 40°C in einer Waschflüssigkeit gewaschen, die 0,12 Gew.-% der obigen Waschmit-  
25 telzusammensetzung enthält. Die Härte und das Verhältnis Kalzium/Magnesium werden wie angegeben variiert. Nach dem Waschen werden die Lappen gespült, aus der Waschmaschine entnommen und dann getrocknet. Die Reinigungsleistung wird als Summe der Hunter-Weichgradbewertungen bei einer Härte von 0; 0,034; 0,068; 0,10; 0,13; 0,71 und 0,20 g/l zum Ausdruck gebracht (Ca/Mg = 2/1), wobei der Hunter-Weißgrad 0 entspricht, falls 0,06 Gew.-% Natriumsulfat an Stelle der Gerüststoffmischung zur Anwendung  
30 gelangen, und 100 entspricht, falls 0,06 Gew.-% Natriumtripolyphosphat als Gerüststoffkomponente verwendet werden. Die Ersatzwerte von 0,06 % entsprechen der Menge der Bestandteile in der Waschflüssigkeit.

Die Gerüststoffkomponente wird durch ein Gemisch eines Aluminosilicate der Formel



35

das wie oben angegeben hergestellt worden ist und einen mittleren Teilchendurchmesser von 3 µm aufweist, und eines Hilfsgerüststoffs aus der Natriumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumnitritotriacetat und Natriumcitrat umfassenden Gruppe repräsentiert.

Das Basisdetergensengranulat stellt 0,06 Gew.-% der Waschflüssigkeit dar; die restlichen 0,06 Gew.-%  
40 sind eine Gerüststoffkomponente der angegebenen Art. Die Weißgradergebnisse waren folgende:

45

Aluminosilicat: <sup>(1)</sup>	Natriumpyrophosphat: <sup>(1)</sup>	Hunter-Weißgrad:
0,02	0,04	117
0,03	0,03	102
0,04	0,02	94

(1) = in Gew.-% der Waschflüssigkeit.

50 Es wird Natriumcitrat als Hilfsgerüststoff an Stelle von Natriumpyrophosphat bewertet, wobei die angegebenen Testbedingungen eingehalten werden. Außerdem werden die Ca/Mg-Härtewerte in der angegebenen Weise variiert. Die Hunter-Weißgradwerte waren wie folgt:

55



# AT 401 178 B

Ca : Mg	Aluminosilicat: <sup>(1)</sup>	Natriumcitrat: <sup>(1)</sup>	Hunter-Weißgrad:
1 : 1	0,04	0,02	35
	0,03	0,03	61
	0,02	0,04	51
2 : 1	0,04	0,02	38
	0,03	0,03	52
	0,02	0,04	53
3 : 1	0,04	0,02	37
	0,03	0,03	54
	0,02	0,04	50

(1) = in Gew.-% der Waschflüssigkeit.

Das Natriumsalz von Nitrilotriessigsäure und Natriumtripolyphosphat werden ebenfalls als Hilfsgerüststoffe unter Ersatz des Natriumpyrophosphatgerüststoffes bewertet, wobei die oben angegebenen Testbedingungen eingehalten werden. Das Kalzium : Magnesium-Verhältnis ist 2 : 1. Die Hunter-Weißgradwerte sind wie folgt:

Aluminosilicat: <sup>(1)</sup>	Natriumnitrilotriacetat: <sup>(1)</sup>	Natriumtripolyphosphat: <sup>(1)</sup>	Hunter-Weißgrad:
0,02	0,04		108
0,03	0,03		82
0,04	0,02		64
0,02		0,04	95
0,03		0,03	91
0,04		0,02	79

(1) = in Gew.-% der Waschflüssigkeit.

Die vorstehenden Testergebnisse verdeutlichen die überlegene Reinigungsleistung, die sich bei der Verwendung von speziellen Kombinationen aus Aluminosilicaten und Hilfsgerüststoffsalzen im Zusammenhang mit Detergentien ergibt.

Zusammensetzungen, die befähigt sind, im wesentlichen gleiche Leistung zu ergeben, werden erhalten, wenn das Natriumsalz des äthoxylierten Talgalkylsulfats durch eine im wesentlichen äquivalente Menge von Natriumtalgalkylsulfat, Natriumkokosnußalkylsulfat und Natriumdecylbenzolsulfonat ersetzt wird.

Im wesentlichen die gleichen Ergebnisse werden auch erhalten, wenn das  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$  durch eine äquivalente Menge von  $\text{Na}_{36}[(\text{AlO}_2)_{36}(\text{SiO}_2)_{108}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$  ersetzt wird.

**Beispiel 6** : Es wird eine körnige Detergengensammensetzung hergestellt, welche folgende Bestandteile enthält:

Bestandteil:	Gew.-Teile:
TAE <sub>3</sub> S <sup>(1)</sup>	14,4
Natriumtalgalkylsulfat	2,1
Natriumtripolyphosphat	24,0
Na <sub>12</sub> (AlO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> .27 H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>	18,0
Natriumsulfat	36,6
Aufheller	0,9
Feuchtigkeit	5,0

(1) = Natriumsalz von äthoxyliertem Talgalkylsulfat mit im Mittel etwa 3 Äthylenoxideinheiten je Molekül.

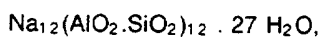
(2) = Hergestellt wie oben beschrieben. Mittlerer Teilchendurchmesser 3 bis 5 µm.

Die obige Zusammensetzung ist befähigt, ausgezeichnete Schmutzentfernung und Reinigungsleistung beim üblichen Waschen zu ergeben, wenn Wasser mit hoher Anfangswasserhärte, beispielsweise von 0,12 bis 0,24 g/l Kalzium/Magnesiumhärte, verwendet werden.

#### Patentansprüche

1. Waschmittelzusammensetzung, die zur raschen Verringerung des Gehaltes an freiem, mehrwertigem Metallion in einer wässrigen Lösung befähigt ist, enthaltend:

(a) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmaterials der Formel



wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2 µm bis 0,7 µm eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g CaCO<sub>3</sub>/l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) aufweist; und

(b) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen, organischen, oberflächenaktiven Mittels aus der anionische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel und deren Mischungen umfassenden Gruppe.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines Hilfsgerüststoffsalzes enthält.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff wasserlöslich ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff Natriumtripolyphosphat oder Kaliumtripolyphosphat ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Hilfsgerüststoff Natriumpyrophosphat enthält.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis des Aluminosilicationenaustauschmaterials zum Pyrophosphat im Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1 liegt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff ein phosphorfreier Gerüststoff ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff ein wasserlösliches anorganisches Carbonat-, Bicarbonat- oder Silicatsalz ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff aus der  
5 wasserlösliche organische Polyacetate, Carboxylate, Polycarboxylate und Polyhydroxysulfonate umfassenden Gruppe gewählt ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hilfsgerüststoff aus der  
10 Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilicat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natrium-  
äthylendiamintetraacetat, Natriumpolymaleat, Natriumpolyitaconat, Natriumpolymesaconat, Natriumpoly-  
fumarat, Natriumpolyaconitat, Natriumpolycitraconat, Natriumpolymethylenmalonat, Natriumcarboxyme-  
thyloxymalonat, Natriumcarboxymethyloxysuccinat, Natrium-cis-cyclohexanhexacarboxylat, Natrium-cis-  
cyclopentantetracarboxylat und Natriumphloroglucintrisulfonat umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Hilfsgerüststoff Natriumnitri-  
15 lotriacetat oder Natriumcitrat enthält.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 4 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis  
20 des Aluminosilicationenaustauschmaterials zum Hilfsgerüststoff aus der Gruppe Natriumtripolyphosphat  
und Natriumnitriolotriacetat im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 3 liegt.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie den  
Hilfsgerüststoff in einer Menge von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% enthält.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oberflä-  
25 chenaktive Mittel ein wasserlösliches Salz eines organischen Schwefelsäurereaktionsproduktes ist, das  
in seiner Molekularstruktur eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und eine Sulfonsäure- oder  
Schwefelsäureestergruppe enthält.
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das oberflä-  
30 chenaktive Mittel eine wasserlösliche Seife ist.
16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wasser-  
35 lösliche organische oberflächenaktive Mittel aus der Natrium-linear-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylbenzolsulfonat; Triäth-  
anolamin-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfo-  
nat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes eines Talgalkohols mit 3 bis 10 Molen  
Äthylenoxid; das Kondensationsprodukt eines Kokosnußfettalkohols mit 6 Molen Äthylenoxid; das  
Kondensationsprodukt eines Talgfettalkohols mit 11 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkyl-  
40 kyllammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat;  
6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldime-  
thylaminoxid; die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren, die 8 bis 24 Kohlen-  
stoffatome enthalten; und deren Mischungen umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wasser-  
45 lösliche organische oberflächenaktive Mittel eine Mischung von Alkyläthersulfatverbindungen ist, die  
0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, 55 Gew.-% bis 70 Gew.-% von  
Gemischen aus C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>16-17</sub>-  
Verbindungen, 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% von Gemischen aus C<sub>18-19</sub>-Verbindungen enthalten, wobei  
15 Gew.-% bis 25 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen ohne Äthoxylierung, 50 Gew.-% bis 65  
50 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, 12 Gew.-% bis  
22 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und 0,5 Gew.-%  
bis 10 Gew.-% von Gemischen aus Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8  
gebildet werden.
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das wasser-  
55 lösliche organische oberflächenaktive Mittel eine Mischung von  $\alpha$ -Olefin-sulfonaten ist, die im wesentli-  
chen aus 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente A, 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer  
Komponente B und 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% einer Komponente C besteht, worin

- (a) die Komponente A ein Gemisch aus Doppelbindungsstellungsisomeren wasserlöslicher Salze von Alken-1-sulfonsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Mischung der Stellungsisomeren 10 % bis 25 % eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers, 30 % bis 70 % eines  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Isomers, 5 % bis 25 % eines  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Isomers und 5 % bis 10 % eines  $\delta,\epsilon$ -ungesättigten Isomers enthält;
- (b) die Komponente B ein Gemisch wasserlöslicher Salze bifunktionell substituierter schwefelhaltiger gesättigter aliphatischer Verbindungen mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die funktionellen Einheiten Hydroxy- und Sulfonatgruppen darstellen und die Sulfonatgruppen stets am endständigen Kohlenstoffatom vorliegen, während die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das wenigstens 2 Kohlenstoffatome entfernt von den endständigen Kohlenstoffatomen liegt und wenigstens 90 % der Hydroxygruppensubstitutionen in den Stellungen 3, 4 und 5 vorliegen; und
- (c) die Komponente C eine Mischung darstellt, die aus 30 % bis 95 % wasserlöslichen Salzen von Alkendisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 5 % bis 70 % wasserlöslichen Salzen von Hydroxydisulfonaten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen besteht, wobei die Alkendisulfonate eine Sulfonatgruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden und eine zweite Sulfonatgruppe an ein inneres Kohlenstoffatom, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegt, gebunden aufweisen, und die Alkendidoppelbindung zwischen dem endständigen Kohlenstoffatom und dem 7. Kohlenstoffatom liegt, und wobei die Hydroxydisulfonate gesättigte aliphatische Verbindungen mit einer an ein endständiges Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonatgruppe, einer zweiten Sulfonatgruppe, die an ein inneres, nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegendes Kohlenstoffatom gebunden ist, und einer Hydroxygruppe, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome entfernt von der Bindungsstelle der zweiten Sulfonatgruppe liegt, sind.

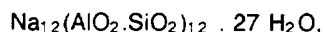
19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als sprühgetrocknete Waschmittelzusammensetzung vorliegt und als wasserunlösliches kristallines Aluminosilicationenaustauschmaterial 25 Gew.-%  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ , als oberflächenaktives Mittel 24,7 Gew.-% eines Systems aus 20 % Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylgruppe im Durchschnitt eine Länge von etwa 11,8 Kohlenstoffatomen aufweist, und 4,7 % Kondensationsprodukt aus 1 Mol Kokosnußfettalkohol und 6 Mol Äthylenoxid, wobei in diesem System das Gew.-Verhältnis der anionischen zu nichtionischen Bestandteilen 4,26 : 1 beträgt, oder eine äquivalente Menge eines der nachstehenden Alkyläthersulfatgemische I bis IV

	I	II	III	IV
Mittlere Kohlenstoffkettenlänge (Anzahl der C-Atome)	14,86	14,68	14,86	14,88
12-13 C-Atome (Gew.-%)	4	1	1	3
14-15 C-Atome (Gew.-%)	55	65	65	57
16-17 C-Atome (Gew.-%)	36	33	33	38
18-19 C-Atome (Gew.-%)	5	1	1	2
Mittlerer Äthoxylierungsgrad (Anzahl der Mole Äthylenoxid)	1,98	2,25	2,25	3,0
0 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	15	21	22,9	18
1-4 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	63	59	65	55
5-8 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	21	17	12	22
9 + Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	1	3	0,1	5
Salz	K	Na	Na	Na

enthält.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 3 Gew.-% Natriumperboratfeststoffe einverleibt enthält.
21. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 8, 11 und 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 25,0 Gew.-%  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ , 20,0 Gew.-% Natriumcitrat und 15,0 Gew.-% Natriumsilicat enthält.

22. Abänderung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) des Anspruchs 1 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmaterials der Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$  enthält, wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,7  $\mu\text{m}$ , eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumkarbonathärte/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenigstens 0,034 g  $\text{CaCO}_3$ /l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) aufweist.
23. Verfahren zum Waschen von Textilien, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Textilien in wässriger Flotte mit einer Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21 behandelt.
24. Verfahren zum Waschen von Textilien, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Textilien in wässriger Flotte mit einer Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 22 behandelt.
25. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Behandlungsflotte verwendet, die 0,0156 Gew.-% Natriumsilicat und
- (1) 0,02 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,04 Gew.-% Natriumpyrophosphat oder
  - (2) 0,03 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,03 Gew.-% Natriumpyrophosphat oder
  - (3) 0,04 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,02 Gew.-% Natriumpyrophosphat enthält.
26. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Behandlungsflotte verwendet, die 0,0156 Gew.-% Natriumsilicat und
- (1) 0,02 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,04 Gew.-% Natriumcitrat oder
  - (2) 0,03 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,03 Gew.-% Natriumcitrat oder
  - (3) 0,04 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,02 Gew.-% Natriumcitrat enthält.
27. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Behandlungsflotte verwendet, die 0,0156 Gew.-% Natriumsilicat und
- (1) 0,02 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,04 Gew.-% Natriumnitilotriacetat oder
  - (2) 0,03 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,03 Gew.-% Natriumnitilotriacetat oder
  - (3) 0,04 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,02 Gew.-% Natriumnitilotriacetat enthält.
28. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Behandlungsflotte verwendet, die 0,0156 Gew.-% Natriumsilicat und
- (1) 0,02 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,04 Gew.-% Natriumtripolyphosphat oder
  - (2) 0,03 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,03 Gew.-% Natriumtripolyphosphat oder
  - (3) 0,04 Gew.-% Aluminosilicat der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  sowie 0,02 Gew.-% Natriumtripolyphosphat enthält.
29. Abänderung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 25 bis 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß man statt des Aluminosilicats der Formel  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$  ein solches der Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$  einsetzt.
30. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
- (a) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmaterials der Formel



- 5 wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,7  $\mu\text{m}$   
eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g  
Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenig-  
stens 0,034 g  $\text{CaCO}_3$ /l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) aufweist; und  
10 (b) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen, organischen, oberflächenaktiven Mittels aus der  
anionische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel und deren  
Mischungen umfassenden Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines  
Hilfsgerüststoffsalzes vermischt.

31. Verfahren zur Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß man

- 15 (a) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserunlöslichen kristallinen Aluminosilicationenaustauschmate-  
rials der Formel



- 20 wobei das Aluminosilicationenaustauschmaterial einen Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 0,7  $\mu\text{m}$   
eine Kalziumionenaustauschkapazität von wenigstens 200 mg-Äquivalent Kalziumcarbonathärte/g  
Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet) und eine Kalziumionenaustauschgeschwindigkeit von wenig-  
stens 0,034 g  $\text{CaCO}_3$ /l/min/g Aluminosilicat (wasserfrei gerechnet)  
25 aufweist; und (b) 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen, organischen, oberflächenaktiven  
Mittels aus der anionische, nichtionische, ampholytische und zwitterionische oberflächenaktive Mittel  
und deren Mischungen umfassenden Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%  
eines Hilfsgerüststoffsalzes vermischt.

32. Verfahren nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine wässrige Aufschlämmung des  
30 Aluminosilicationenaustauschmaterials, welche das wasserlösliche, organische, oberflächenaktive Mittel,  
gewünschtenfalls das wasserlösliche Hilfsgerüststoffsalt sowie gegebenenfalls Hilfsstoffmaterialien ent-  
hält, unter Bildung einer körnigen Waschmittelzusammensetzung sprühtrocknet.

33. Verfahren nach Anspruch 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine wässrige Aufschlämmung des  
35 Aluminosilicationenaustauschmaterials, welche das wasserlösliche, organische, oberflächenaktive Mittel,  
gewünschtenfalls das wasserlösliche Hilfsgerüststoffsalt sowie gegebenenfalls Hilfsstoffmaterialien ent-  
hält, unter Bildung einer körnigen Waschmittelzusammensetzung sprühtrocknet.

40

45

50

55