



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 11 D
C 11 D

3/12
7/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

618 465

⑳ Gesuchsnummer: 5651/75

㉔ Anmeldungsdatum: 02.05.1975

㉓ Priorität(en): 03.05.1974 AT 3662/74

㉒ Patent erteilt: 31.07.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.07.1980

⑦③ Inhaber:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Heinz Smolka, Langenfeld (DE)
Dr. Milan Johann Schwuger, Haan (DE)

⑦④ Vertreter:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ **Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Die Mittel enthalten feinverteilte wasserunlösliche, zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigte und ein Calciumbindevermögen von 100 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisende, gebundenes Wasser enthaltende, kristalline Aluminiumsilikate der Zusammensetzung

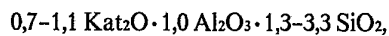


in der Kat ein mit dem Calciumion austauschbares Alkalimetallkation bedeutet, sowie wenigstens eine weitere waschend, bleichend oder reinigend wirkende Verbindung.

Um einen raschen Ablauf des Ionenaustausches und eine hohe Waschkraft zu erzielen, weisen diese Aluminiumsilikat-Kristalle abgerundete Ecken und Kanten auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Grösse von 8 - 0,01 μ , wobei praktisch keine Teilchen grösser als 30 μ sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an feinverteilten wasserunlöslichen, zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigten und ein Calciumbindevermögen von 100–200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisenden, gebundenes Wasser enthaltenden, kristallinen Aluminiumsilikaten der Zusammensetzung



in der Kat ein mit dem Calciumion austauschbares Alkalimetallkation bedeutet, sowie mit einem Gehalt an wenigstens einer weiteren waschend, bleichend oder reinigend wirkenden Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass diese Aluminiumsilikat-Kristalle abgerundete Ecken und Kanten aufweisen und zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Grösse von 8–0,01 μ bestehen, wobei praktisch keine Teilchen grösser als 30 μ sind.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumsilikate als Natriumaluminiumsilikate vorliegen.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es die Aluminiumsilikate in Mengen von 5–95, vorzugsweise 10–60 Gew.-%, bezogen auf die getrockneten, gebundenes Wasser enthaltenden Produkte, enthält.

4. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen und/oder anorganischen Phosphorverbindungen in solchen Mengen, dass der Gesamt-P-Gehalt des Mittels 6 Gew.-% und vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigt.

5. Textilwaschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Zusammensetzung innerhalb der folgenden Rezeptur liegt:

5–30 Gew.-% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside,
5–70 Gew.-% Aluminiumsilikate,
2–45 Gew.-% Komplexbildner für Calcium,
0–50 Gew.-% zur Komplexbildung nicht befähigte Waschkalkalien,
0–50 Gew.-% Bleichmittel sowie andere Zusatzstoffe.

6. Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Zusammensetzung im Rahmen der folgenden Rezeptur liegt:

10–60 Gew.-% Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide,
10–65 Gew.-% Aluminiumsilikate,
0–40 Gew.-% andere Zusatzstoffe.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide teilweise durch anorganische phosphorhaltige Komplexbildner ersetzt sind.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens eine der folgenden Substanzen in den angegebenen Mengen enthalten:

1,0–10 Gew.-% Aktivchlor oder Aktivsauerstoff enthaltende Verbindungen,
0,5–10 Gew.-% Tenside, insbesondere nichtionische Tenside,
2,0–20 Gew.-% Natriumsulfat und/oder Wasser.

9. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aluminiumsilikate mit den übrigen Bestandteilen des Mittels vermischt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man pulverförmiges Aluminiumsilikat in ein wässriges Gemisch der wasser- und hitzestabilen Bestandteile des Mittels einarbeitet, dieses trocknet und das getrocknete Produkt mit hitze- bzw. feuchtigkeitsinstabilen Bestandteilen des Mittels vermischt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die von ihrer Herstellung her noch feuchten oder fliessfähigen Aluminiumsilikate mit den übrigen Bestandteilen des Mittels vermischt und dieses Gemisch in ein schüttfähiges

Produkt überführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aluminiumsilikate nach Entfernen der Mutterlauge verarbeitet.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die fliessfähige Suspension der Aluminiumsilikate gemeinsam mit der darin enthaltenen Mutterlauge auf ein schüttfähiges Produkt verarbeitet.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Mutterlauge vorhandenes überschüssiges Alkali mit den entsprechenden Säuren in Salze umwandelt, die dann Bestandteile des Mittels darstellen.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die feuchten Aluminiumsilikate durch Vermischen mit Substanzen, die das Wasser als Hydrat- und/oder Kristallwasser zu binden vermögen, in ein schüttfähiges Produkt überführt.

16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein als wässriger Brei vorliegendes Gemisch der wenigstens mit einem Teil der übrigen Bestandteile des Mittels vermischten Aluminiumsilikate durch Trocknen in ein schüttfähiges Produkt überführt.

17. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltenen schüttfähigen Produkte mit weiteren, insbesondere feuchtigkeits- und/oder hitzeinstabilen Bestandteilen vermischt.

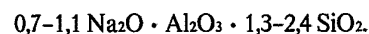
Die derzeitigen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten vielfach grössere Mengen an kondensierten Phosphaten, insbesondere an Triphosphat, die für die gute Reinigungswirkung dieser Mittel verantwortlich sind. Der Phosphatgehalt dieser Mittel wird in der Öffentlichkeit in Zusammenhang mit Fragen des Umweltschutzes kritisiert; dabei wird oft die Ansicht vertreten, dass dieses über das Wasser in Flüsse und Seen gelangende Phosphat zur Eutrophierung der Gewässer, d. h. zu einer Steigerung des Algenwachstums und des Sauerstoffverbrauches führt. Man ist daher bestrebt, das Phosphat aus Wasch- und Reinigungsprozessen bzw. aus den dazu benutzten Mitteln zu entfernen oder seinen Anteil wesentlich zu verringern.

In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung AT 3277/73 wird ein Verfahren zum Waschen von Textilien beschrieben, bei dem diese mit einer Flotte behandelt werden, in der feinverteilte wasserunlösliche, ein Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (= AS) aufweisende, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7–1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8–6, vorzugsweise von 1,3–4 bedeuten, suspendiert sind.

Diese wasserunlöslichen feinverteilten Silikate können röntgenamorph oder kristallin sein. Sie können bei der Textilwäsche anstelle der Phosphate, insbesondere des Triphosphats, eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden kristalline Aluminiumsilikate der Zusammensetzung:



Auch Aluminiumsilikate der Zusammensetzung



sind nach der ebenfalls prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung AT 9449/73 von besonderem praktischen Interesse. Diese Aluminiumsilikat-Typen werden synthetisch hergestellt; sie besitzen ein im Bereich von 100–200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz liegendes Calciumbindevermögen, sie unterscheiden sich jedoch in ihren Kristallstrukturen. Als Aktivsubstanz wird das wasserunlösliche, kationenaustauschende Silikat obiger Definition bezeichnet, dessen gebundenes Wasser durch einstündiges Erhitzen auf 800 °C entfernt wurde.

Die oben definierten Aluminiumsilikate lassen sich in einfacher Weise herstellen, vorzugsweise durch Vermischen wässriger Silikat- und Aluminat-Lösungen. Während des Fällungsvorgangs ist es von Vorteil, die Suspension intensiv zu rühren, wodurch die Ausbildung geringer Teilchengrößen gefördert wird. Auch bei einem anschliessenden Kristallisationsprozess empfiehlt sich ein Rühren der kristallisierenden Masse. Man kann so ein Produkt erhalten, das zu wenigstens 80 Gew.-% aus Partikeln einer Grösse zwischen 10 und 0,01 µ, insbesondere zwischen 8 und 0,1 µ besteht und praktisch keine Partikel >40 µ enthält.

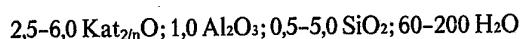
Die oben definierten kationenaustauschenden wasserunlöslichen Silikate, insbesondere die Aluminiumsilikate, werden nach der Lehre der zitierten prioritätsälteren Patentanmeldungen in den wässrigen Behandlungsflochten mit Vorteil zusammen mit einem Zusatz eines wasserlöslichen Komplexbierungs- oder Fällungsmittels für Calciumionen sowie gegebenenfalls auch zusammen mit weiteren üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsflochten, wie z. B. Tensiden, Bleichmitteln, Schmutzträgern usw. verwendet.

Die Erfindung betrifft das im Anspruch 1 definierte Wasch-, Bleich und Reinigungsmittel. Vorzugsweise bestehen die Kristallite mit abgerundeten Ecken und Kanten zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Grösse von 8–0,01 µ, insbesondere von 6–0,1 µ und weisen praktisch keine Teilchen grösser als 30 µ auf. Der mittlere Partikeldurchmesser dieser Kristallite liegt meist im Bereich von 3–6 µ.

Überraschenderweise wurde bei der erfindungsgemässen Verwendung der Aluminiumsilikat-Kristallite mit abgerundeten Ecken und Kanten beobachtet, dass diese im Vergleich zu den Aluminiumsilikaten mit wohlausgebildeten Kristallformen gleicher Zusammensetzung und praktisch gleichem Calciumbindevermögen einen rascheren Ablauf des Ionenaustausches und eine Verbesserung der Waschkraft bewirken. Ausserdem bilden die kristallinen Aluminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten eine vergleichsweise stabilere Suspension in der Behandlungsflochte und führen damit auch zu einer verbesserten Ausspülbarkeit aus Wasch- und Spülmaschinen und Textilgeweben bzw. Abspülbarkeit von harten Oberflächen.

Bevorzugt hergestellte und verwendete Aluminiumsilikat-Kristallite mit abgerundeten Ecken und Kanten sind die Natriumaluminiumsilikate der oben angegebenen Zusammensetzung wegen der wirtschaftlich günstigen Herstellungsweise aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien.

Will man die erfindungsgemäss verwendeten Aluminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten herstellen, so geht man mit Vorteil von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich



liegt, wobei Kat_{2n} die oben angegebene Bedeutung hat und insbesondere das Natriumion bedeutet. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Vorteilhafterweise geschieht dies dadurch, dass man den Ansatz wenigstens ½ Stunde auf 70–120 °C, vorzugsweise auf 80–95 °C unter Rühren erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache Weise

durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Produkte vor der Weiterverarbeitung mit Wasser nachzuwaschen und zu trocknen.

Auch beim Arbeiten mit einem Ansatz, dessen Zusammensetzung wenig von der oben angegebenen abweicht, erhält man noch Produkte mit abgerundeten Ecken und Kanten, insbesondere wenn sich die Abweichung nur auf eine der oben angegebenen vier Konzentrationsparameter bezieht. Je weiter man sich allerdings von den obigen Ansatzbedingungen entfernt, um so weniger sind die Ecken und Kanten der Verfahrensprodukte abgerundet, bzw. man erhält Produkte, die nur geringe kationenaustauschende Eigenschaften besitzen.

Der Ansatz mit der oben angegebenen Zusammensetzung wird vorzugsweise erhalten durch Vermischen einer Alkalisilikatlösung mit einer Alkalialuminatlösung oder einer Alkalisilikat-, einer Alkalialuminat- und einer Alkalihydroxid-Lösung. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, welche Mischungsrichtung eingehalten wird, d. h. welche der zu vermischenden Lösungen vorgelegt und welche dazugegeben wird. Für die Ausbildung von Kristalliten mit abgerundeten Ecken und Kanten sind in erster Linie die Konzentrationsverhältnisse im Gemisch dieser Lösungen, gekennzeichnet durch einen bestimmten Alkaligehalt und einen bestimmten Wassergehalt, von Bedeutung. Demnach kann gesagt werden, dass sich aus den Kristallkeimen im Gel des Ansatzes unter dem Einfluss des höheren Alkaligehalts und der höheren Gesamtkonzentration im Vergleich zu den Herstellungsbedingungen für Aluminiumsilikate mit ausgeprägten Kristallformen die Bildung der erfindungsgemäss verwendeten Kristallite mit abgerundeten Ecken und Kanten vollzieht, wobei unter Kristalliten mit abgerundeten Ecken und Kanten alle Formen mit abgestumpften Ecken und Kanten bis zu quasi kugelförmigen Gebilden verstanden werden.

Zur Ausbildung geringer Teilchengrößen tragen bereits die oben erläuterten Ansatzbedingungen bei, in die gleiche Richtung wirkt intensives Rühren während des Fällungsvorgangs, wodurch man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen – die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäss geleitet werden können – starken Scherkräften aussetzt. Auch während der anschliessenden Kristallisation bei erhöhter Temperatur kann ein Rühren der kristallisierenden Masse von Vorteil sein.

Trotzdem kann beim Trocknen eine unerwünschte Agglomeration von Kristallitpartikeln eintreten, so dass es sich empfiehlt, diese Sekundärteilchen in geeigneter Weise, z. B. durch Windsichten, zu entfernen. Auch in größerem Zustand anfallende Aluminiumsilikate, die auf die gewünschte Korngrösse gemahlen worden sind, lassen sich verwenden. Hierzu eignen sich z. B. Mühlen und/oder Windsichter bzw. deren Kombinationen. Die letzteren sind z. B. bei Ullmann: «Enzyklopädie der technischen Chemie», Band 1, 1951, Seiten 632–634 beschrieben.

Die zur Erzielung eines guten Wasch- bzw. Reinigungseffektes erforderliche Menge an Aluminiumsilikat hängt einerseits von dessen Calciumbindevermögen, andererseits von der Menge und dem Verschmutzungsgrad der zu behandelnden Werkstoffe und von der Härte und der Menge des verwendeten Wassers ab. Bei Verwendung von hartem Wasser ist es zweckmässig, die Menge des Aluminiumsilikats so zu bemessen, dass die Resthärte des Wassers nicht mehr als 5 °dH (entsprechend 50 mg CaO/l), vorzugsweise 0,5–2 °dH (5–20 mg CaO/l) beträgt. Zur Erzielung eines optimalen Wasch- bzw. Reinigungseffekts empfiehlt es sich, insbesondere bei stark verschmutzten Substraten, einen gewissen Überschuss an Aluminiumsilikaten zu verwenden, um auch die in den abgelösten Verunreinigungen enthaltenen Härtebildner ganz oder teilweise zu binden. Demnach kann die Anwendungskonzentration der Aluminiumsilikate im Bereich von vorzugsweise 0,2–10 g AS/l, ins-

besondere 1–6 g AS/l liegen.

Es ist ausserdem von Vorteil, wenn man der Behandlungsflotte eine Substanz zusetzt, die auf das im Wasser als Härtebildner vorhandene Calcium eine komplexierende und/oder fällende Wirkung ausübt, da sich dann die Verunreinigungen wesentlich schneller und/oder vollständiger entfernen lassen. Als Komplexbildner für Calcium sind für die Zwecke der Erfindung aus Substanzen mit so geringem Komplexbildungsvermögen geeignet, dass man sie bisher nicht als typische Komplexbildner für Calcium angesehen hat, jedoch besitzen derartige Verbindungen oft die Fähigkeit, die Ausfällung von Calciumcarbonat aus wässrigen Lösungen zu verzögern.

Die vorteilhafte Wirkung dieser komplexbildenden bzw. fällenden Substanzen ist bereits bei geringen Zusatzmengen von z. B. 0,05–2 g/l, insbesondere 0,1–1 g/l festzustellen. Auch wesentlich grössere Mengen können eingesetzt werden, jedoch sollte man bei Verwendung phosphorhaltiger Komplexbildungs- bzw. Fällungsmittel solche Mengen wählen, dass die Phosphorbelastung des Abwassers deutlich geringer ist als bei Verwendung der zur Zeit üblichen Präparate auf Basis von Triphosphat.

Zu den Komplexbildungs- bzw. Fällungsmitteln gehören solche anorganischer Natur, wie z. B. Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate.

Organische Verbindungen, die als Komplexbildungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium dienen, finden sich unter den Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren Aminocarbonsäuren, Carboxyalkyläthern, polyanionischen Polymeren, insbesondere den polymeren Carbonsäuren und den Phosphonsäuren, wobei diese Verbindungen meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ mit $n = 0-8$, ausserdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxylgruppen im Molekül, wie z. B. Tricarbalylsäure, Aconitsäure, Äthylentetracarbonsäure, 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,3,3,5,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische Di- oder Polycarbonsäuren, wie z. B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -pentacarbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoesäure, Iminodi- oder -triessigsäure, Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure, Äthylendiamin-tetraessigsäure, Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure, Diäthylentriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbon-säurederivates, z. B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricarbalylsäure, und anschliessende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Beispiele für Carboxyalkyläther sind 2,2-Oxydibernsteinsäure und andere Ätherpolycarbonsäuren, insbesondere Carboxymethyläthergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wozu entsprechende Derivate der folgenden mehrwertigen Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren gehören, die vollständig oder teilweise mit der Glykolsäure veräthert sein können: Glykol, Di- oder Triglykole, Glycerin, Di- oder Triglycerin, Glycerinmonomethyläther, 2,2-Dihydroxymethylpropanol, 1,1,1-Trihydroxymethyl-äthan, 1,1,1-Trihydroxymethylpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, Methyltartron-

säure, Glycerinsäure, Erythronsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Trihydroxyglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure.

Als Übergangstypen zu den polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethyläther der Zucker, der Stärke und der Cellulose zu nennen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z. B. die Polymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dergleichen, die Copolymerisate der oben genannten Carbonsäuren untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie Äthylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethyläther, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure usw., wie z. B. die 1 : 1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

Weitere polymere Carbonsäuren vom Typ der Polyhydroxypolycarbonsäuren bzw. Polyaldehydo-polycarbonsäuren sind im wesentlichen aus Acrylsäure- und Acroleineinheiten bzw. Acrylsäure- und Vinylalkoholeinheiten aufgebaute Substanzen, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Acrolein oder durch Polymerisation von Acrolein und anschliessende Cannizzaro-Reaktion gegebenenfalls in Gegenwart von Formaldehyd erhältlich sind.

Beispiele für phosphorhaltige organische Komplexbildner sind Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Methylamino- oder Äthylaminodimethyldiphosphonsäure, Äthylen-diaminotetramethyldiphosphonsäure, 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessigsäure, Phosphonopropionsäure, 1-Phosphonoäthan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure sowie Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure.

Durch den erfindungsgemässen Einsatz der oben beschriebenen Aluminiumsilikate ist es – selbst bei Verwendung phosphorhaltiger anorganischer oder organischer Komplexbildungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium – ohne weiteres möglich, den Phosphorgehalt der Behandlungsflotten auf höchstens 0,6 g/l, vorzugsweise auf höchstens 0,3 g/l an organisch und/oder anorganisch gebundenem Phosphor zu halten. Es lässt sich aber auch mit gutem Erfolg ganz phosphorfrei arbeiten.

Das erfindungsgemässe, unter Einsatz von Aluminiumsilikaten arbeitende Verfahren lässt sich auf zahlreichen Gebieten der Technik und des Haushalts für die verschiedensten Reinigungsaufgaben einsetzen. Beispiele für derartige Anwendungsgebiete sind die Reinigung von Geräten, Apparaturen, Rohrleitungen und Gefässen aus Holz, Kunststoff, Metall, Keramik, Glas usw. in der Industrie oder in gewerblichen Betrieben, das Reinigen von Möbeln, Wänden, Fussböden, von Gegenständen aus Keramik, Glas, Metall, Holz, Kunststoff, das Reinigen von polierten oder lackierten Flächen im Haushalt usw. Besonders wichtige Anwendungsgebiete sind das Waschen und Bleichen von Textilien und das maschinelle Reinigen von Geschirr aller Art in der Industrie, in gewerblichen Wäschereien und im Haushalt.

Die zu waschenden Textilien können aus den verschiedensten Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs bestehen. Hierzu gehören beispielsweise Baumwolle, Regeneratcellulose oder Leinen sowie Textilien, die hochveredelte Baumwolle oder synthetische Chemiefasern, wie z. B. Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid oder Poly-

vinylidenchloridfaseren enthalten. Die erfindungsgemässen Waschmittel lassen sich auch zur Wäsche der als «pflegeleicht», gelegentlich auch als «bügelfrei» bezeichneten Textilien aus Synthesefaser-Baumwoll-Mischgeweben verwenden.

Beim Waschen und Reinigen der genannten Textilien unter Verwendung wässriger, die Aluminiumsilikate suspendiert enthaltender Reinigungsflotten lässt sich der Wasch- bzw. Reinigungseffekt durch übliche Bestandteile derartiger Behandlungsflotten verbessern. Zu diesen gehören beispielsweise: Tenside, tensidartige oder nichttensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese, Schmutzträger, Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw.

Beim Einsatz einer oder mehrerer der oben genannten, in Wasch- und Reinigungsflotten für Textilien üblicherweise vorhandenen Substanzen werden zweckmässigerweise folgende Konzentrationen eingehalten:

0,1–2,5 g/l Tenside,
0,5–6 g/l Gerüstsubstanzen,
0,15–0,4 g/l Aktivsauerstoff bzw. äquivalente Mengen an Aktivchlor.

Der pH-Wert der Textilbehandlungsflotten kann je nach dem zu waschenden bzw. reinigenden Substrat im Bereich von 6–13, vorzugsweise 8,5–12 liegen.

Als Geschirr sind alle im Haushalt, in gewerblichen Betrieben und in der Industrie beim Aufbewahren, bei der Zubereitung und beim Servieren von Speisen und Getränken benutzten und nach ihrer Verwendung zu reinigenden Gerätschaften aus keramischem Material, Glas, Kunststoff, Holz und Metall zu verstehen. Das erfindungsgemässe Verfahren kann also ausser im Haushalt und im Gaststätten- bzw. Beherbergungsgewerbe auch in Grossküchenanlagen, Molkereien, in der Getränkeindustrie, wie z. B. Brauereien, in Limonade, Mineralwasser und Fruchtsäfte herstellenden bzw. verarbeitenden Betrieben zum maschinellen Spülen und Reinigen, insbesondere von Flaschen, benutzt werden. Das Verfahren eignet sich aber auch zum Spülen von Laboratoriumsgeräten, auch wenn diese durch andere Rückstände als Speisereste verunreinigt sind.

Beim maschinellen Spülen von Geschirr werden die oben definierten Aluminiumsilikate bevorzugt in einer Konzentration von 0,5–3 g/l eingesetzt. Insbesondere kombiniert man sie mit alkalisch reagierenden Substanzen, die in einer solchen Menge eingesetzt werden, dass der pH-Wert der Behandlungsflotte im Bereich von 8–13 liegt. Derartige alkalisch reagierende Substanzen sind bevorzugt Alkalisilikate und Alkalicarbonat, und – sofern höhere pH-Werte angestrebt werden – Ätzalkalien.

Die Wirkung des erfindungsgemässen Geschirrspülverfahrens bzw. der zu seiner Durchführung dienenden Mittel lässt sich durch Zusatz geringer Mengen von Tensiden, insbesondere von nichtionischen Tensiden, verbessern. Ausserdem hat sich ein Zusatz von oxydierenden Substanzen, insbesondere von Aktivchlorverbindungen, gegebenenfalls auch von Perverbindungen, als vorteilhaft erwiesen.

Man sucht schon seit längerer Zeit nach einem brauchbaren Phosphatsubstitut, das nicht nur Calcium zu binden vermag, sondern sich auch im Abwasser biologisch abbauen lässt. Man hat daher die verschiedensten organischen Verbindungen als Phosphatsubstitute vorgeschlagen. Die erfindungsgemässe technische Lehre, für diesen Zweck wasserunlösliche, kationenaustauschende Aluminiumsilikate einzusetzen, ist daher eine völlige Abkehr von der Arbeitsrichtung der gesamten Fachwelt. Dabei ist es besonders überraschend, dass die wasserunlöslichen Aluminiumsilikate beispielsweise aus Textilien vollständig herausgespült werden. Der Einsatz der Aluminiumsili-

kate bewirkt in zweifacher Hinsicht eine Entlastung des Abwassers: Die ins Abwasser gelangenden Mengen an Phosphor werden stark reduziert oder ganz eliminiert; ausserdem benötigen die Aluminiumsilikate keinerlei Sauerstoff für den biologischen Abbau. Sie sind mineralischer Natur, setzen sich in Kläranlagen oder in natürlichen Gewässern allmählich ab und erfüllen somit die Idealforderungen an ein Phosphatsubstitut.

Aber auch wasch- und reinigungstechnisch haben sie gegenüber anderen, bereits vorgeschlagenen Phosphatsubstituten Vorteile: Sie adsorbieren gefärbte Verunreinigungen, unterstützen die Vergrauungsinhibierung und sparen somit chemisch wirkende Bleichmittel ein.

Die Erfindung betrifft weiterhin zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens bestimmte Mittel, die Calcium bindende Substanzen enthalten. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass sie neben wenigstens einer waschend, bleichend oder reinigend wirkenden, anorganischen oder organischen Verbindung als Calcium bindende Verbindung die oben definierten Aluminiumsilikate enthalten. Darüber hinaus können in derartigen Mitteln sonstige übliche, meist in geringerer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sein.

Der Aluminiumsilikatgehalt derartiger Mittel kann im Bereich von 5–95, vorzugsweise 10–60% liegen.

Die erfindungsgemässen Mittel können weiterhin Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium enthalten, deren Wirkung, je nach der chemischen Natur des Mittels, bereits bei Gehalten von 2–15% zu erkennen ist. Diese Komplexbildner bzw. Fällungsmittel können in den Präparaten auch in grösserer Menge enthalten sein, allerdings mit der Einschränkung, dass dann die Menge der in den erfindungsgemässen Mitteln gegebenenfalls vorhandenen anorganischen Phosphate und/oder organischen Phosphonate nicht grösser ist als einem rechnerischen Gesamtphosphorgehalt des Mittels von 6%, vorzugsweise von 3%, entspricht.

Alle diese Prozentangaben sind Gewichtsprozent; sie beziehen sich im Falle der Aluminiumsilikate auf die getrocknete, noch gebundenes Wasser enthaltende Substanz.

Zu den waschend, bleichend oder reinigend wirkenden, in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Verbindungen gehören z. B. Tenside, tensidartige oder nicht tensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese. Sonstige, meist in geringerer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe sind z. B. Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Schmutzträger, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw.

Die Zusammensetzung typischer, bei Temperaturen im Bereich von 50–100 °C anzuwendender Textilwaschmittel liegt im Bereich folgender Rezeptur:

5–30% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside,
5–70% Aluminiumsilikate obiger Definition,
2–45% Komplexbildner für Calcium,
0–50% zur Komplexbildung nicht befähigte Waschalkalien (= alkalische Gerüstsubstanzen),
0–50% Bleichmittel sowie sonstige, meist in geringerer Menge in Textilwaschmitteln vorhandene Zusatzstoffe.

Die Zusammensetzung typischer Maschinengeschirrspülmittel liegt im Rahmen der folgenden Rezeptur:

10–60% Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide, die teilweise durch vorzugsweise anorganische phosphorhaltige Komplexbildner, und zwar in Mengen, die den oben angegebenen Höchstmengen für Phosphor entsprechen, ersetzt sein können,
10–65% Aluminiumsilikate obiger Definition,
0–40% sonstige übliche Bestandteile von Maschinengeschirr-

spülmitteln.

Zu den sonstigen üblichen Bestandteilen von Maschinenschirrspülmitteln gehören die folgenden Substanzen, von denen vorzugsweise wenigstens eine in den angegebenen Mengen anwesend ist:

1,0–10% Aktivchlor oder Aktivsauerstoff enthaltende Substanzen,

0,5–10% Tenside, insbesondere nichtionische Tenside,

2,0–20% Natriumsulfat und/oder Wasser.

Es folgt nunmehr eine Aufzählung der zum Einsatz in den erfindungsgemässen Mitteln geeigneten Substanzen.

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–26, vorzugsweise 10–22 und insbesondere 12–18 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6–18, vorzugsweise 8–16 aliphatischen C-Atomen.

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

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_{9-15} -Alkyl), Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschliessende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschliessende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonatyp sind die Ester von α -Sulfettsäuren, zum Beispiel die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Äthylestern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (zum Beispiel aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide, Fettsäuremonglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 bis 4 Mol Äthylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie zum Beispiel die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isäthionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4–40, vorzugsweise 4–20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5–16 Mol Äthylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8–18, vorzugsweise 12–18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6–14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoläther mit 1–4 Äthylenglykolätherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20–250 Äthylenglykoläthergruppen und 10–100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte

von Äthylenoxid an Polypropylenglykol (= Pluronic[®]), Alkylendiamin-polypropylenglykol (= Tetronics[®]) und Alkylpolypropylenglykole mit 1–10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Das Schäumvermögen der Tenside lässt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung lässt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen.

Als Schaumstabilisatoren eignen sich, vor allem bei Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfatyp, kapillaraktive Carboxy- oder Sulfbetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp; ausserdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diöle vorgeschlagen worden.

Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; Seifen der gesättigten C_{20-24} Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer.

Zu den nichttensidartigen Schauminhibitoren gehören gegebenenfalls Chlor enthaltende N-alkylierte Aminotriazine, die man durch Umsetzen von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2–3 Mol eines Mono- und/oder Dialkylamins mit 6–20, vorzugsweise 8–18 C-Atomen im Alkylrest erhält. Ähnlich wirken propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, zum Beispiel Produkte, die man durch Anlagern von 5–10 Mol Propylenoxid an 1 Mol Melamin und weiteres Anlagern von 10–50 Mol Butylenoxid an dieses Propylenoxidderivat erhält.

Ebenfalls geeignet als nichttensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindungen wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100 °C, aliphatische C_{18} - bis C_{40} -Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester, die im Säure- oder im Alkoholrest, gegebenenfalls auch in jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (zum Beispiel Triglyceride oder Fettsäurefettalkohol-ester); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonatyps mit Seifen zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Besonders schwach schäumende Nonionics, die sowohl allein als auch in Kombination mit anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tenside eingesetzt werden können und das Schäumvermögen stark schäumender Tenside herabsetzen, sind die Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an die bereits genannten kapillaraktiven Polyäthylenglykoläther sowie die gleichfalls schon beschriebenen Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykole und an Alkylendiaminpolypropylenglykole bzw. an C_{1-10} -Alkyl-polypropylenglykole.

Als Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze.

Brauchbare Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien, Alkalisulfate sowie die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 2–9 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfo-carbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise die wasserlöslichen Salze der Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäure und der Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure oder Sulfo-phthal-säure.

Die eingangs als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium genannten Verbindungen sind durchweg als Gerüstsubstanzen brauchbar; sie können daher in den erfindungsgemässen Mitteln auch in grösseren Mengen vorhanden sein, als es zur Erfüllung ihrer Funktion als Komplexbildner bzw. Fäll-

lungsmittel für Calcium notwendig ist.

Die Bestandteile der bevorzugt als Textilwaschmittel bzw. als Haushaltreinigungsmittel einzusetzenden Produkte, insbesondere die Gerüstsubstanzen, werden meist so ausgewählt, dass die Präparate neutral bis kräftig alkalisch reagieren, so dass der pH-Wert einer 1%igen Lösung des Präparates meist im Bereich von 7–12 liegt. Dabei haben z. B. Feinwaschmittel meist neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH-Wert = 7–9,5), während Einweich-, Vorwasch- und Kochwaschmittel stärker alkalisch (pH-Wert = 9,5–12, vorzugsweise 10–11,5) eingestellt sind. Werden für spezielle Reinigungszwecke höhere pH-Werte benötigt, so lassen sich diese durch Verwendung von Alkalisilikaten geeigneter $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnisse oder von Ätzalkalien leicht einstellen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und das -monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z. B. der Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persäure Salze, wie z. B. Caroate (KHSO_5), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25–10 Gew.-% einzuarbeiten. Als wasserunlösliche Stabilisatoren, die z. B. 1–8, vorzugsweise 2–7% vom Gewicht des gesamten Präparates ausmachen, eignen sich die meist durch Fällung aus wässrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 4 : 1$ bis $1 : 4$, vorzugsweise $2 : 1$ bis $1 : 2$ und insbesondere $1 : 1$. Als wasserlösliche Stabilisatoren, die zusammen mit wasserunlöslichen vorhanden sein können, eignen sich von den oben erwähnten Komplexierungs- und Fällungsmitteln für Calciumionen diejenigen organischen Komplexbildner, die auch ein ausgeprägtes Komplexiervermögen für Schwermetallionen besitzen, wie z. B. die Alkalisalze der Äthylendiamintetraessigsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure oder 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb 80°C , insbesondere im Bereich von 60 – 40°C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugte aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen: N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine wie z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -äthylendiamin, N,N-Diacetylanilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierten Hydantoine, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid, N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole wie z. B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine wie z. B. O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin und O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin, N,N'-Diacyl-sulfonylamide, wie z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfonylamid, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid, Triacylcyanurate, z. B. Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat, Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid,

4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester, wie z. B., Glucosepentaacetat, 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxyimidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin, acylierte Glykolorile wie z. B. Tetrapropionylglykoloril oder Diacetyl-dibenzoylglykoloril, diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat), Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoessäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Die als Bleichmittel dienenden Aktivchlorverbindungen können anorganischer oder organischer Natur sein.

Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkalihypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder an kondensierte Phosphate wie beispielsweise an Pyro- und Polyphosphate oder an Alkalisilikate verwandt werden können. Enthalten die Wasch- und Waschlösungsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wässriger Lösung Aktivchlor.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen infrage, bei denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an eine CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbi-guanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

In den erfindungsgemässen Präparaten können weiterhin Schmutzträger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Äthercarbonsäuren oder Äthersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Die einzusetzenden Enzympräparate sind meist ein Gemisch von Enzymen mit verschiedener Wirkung, z. B. von Proteasen, Carbohydrasen, Esterasen, Lipasen, Oxidoreduktasen, Katalasen, Peroxidasen, Ureasen, Isomerasen, Lyasen, Transferasen, Desmolasen oder Nukleasen. Von besonderem Interesse sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis* oder *Streptomyces griseus* gewonnenen Enzyme, insbesondere Proteasen oder Amylasen, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Tensiden relativ beständig und bei Temperaturen bis zu 70°C noch wirksam sind.

Enzympräparate werden von den Herstellern meist als wässrige Lösungen der Wirkstoffe oder als Pulver, Granulate bzw. als kaltzerstäubte Produkte in den Handel gebracht. Sie enthalten als Verschnittmittel vielfach Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliortho-, Pyro- oder Polyphosphate, insbesondere Tripolyphosphat. Besonderen Wert legt man auf staubfreie Präparate; man erhält sie in an sich bekannter Weise durch Einarbeiten von öligen oder pastenförmigen Nonionics bzw. durch Granulieren mit Hilfe von Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze im eigenen Kristallwasser.

Es können Enzyme eingearbeitet werden, die für eine bestimmte Schmutzart spezifisch sind, beispielsweise Proteasen oder Amylasen oder Lipasen; bevorzugt verwendet man

Kombinationen aus Enzymen verschiedener Wirkung, insbesondere Kombinationen aus Proteasen und Amylasen.

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyäthylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z. B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyäthoxycarbonyl-, die Acetylaminogruppe oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z. B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Von besonderem praktischem Interesse sind erfindungsgemässe Mittel von pulveriger bis körniger Beschaffenheit, die nach allen in der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden können.

So lassen sich z. B. die pulverigen Aluminiumsilikate in einfacher Weise mit den anderen Komponenten der Waschmittel vermischen, wobei ölige oder pastenförmige Produkte, wie z. B. Nonionics, auf das Pulver aufgesprüht werden. Eine andere Herstellungsmöglichkeit besteht in dem Einarbeiten der pulverigen Aluminiumsilikate in die anderen, als wässriger Brei vorliegenden Bestandteile des Mittels, der dann durch Kristallisationsvorgänge oder durch Trocknen des Wassers in der Hitze in ein Pulver überführt wird. Nach dem Heisstrocknen, z. B. auf Walzen oder in Zerstäubungstürmen, lassen sich dann hitze- und feuchtigkeitsempfindliche Bestandteile einarbeiten, wie z. B. Bleichkomponenten und Aktivatoren für diese, Enzyme, antimikrobielle Substanzen usw.

Nach einem besonders bevorzugten Verfahren werden pulverige bis körnige, gut schüttfähige Präparate dadurch erhalten, dass man die von ihrer Herstellung noch feuchten kristallinen Aluminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten wenigstens mit einem Teil der übrigen Bestandteile des Präparats vermischt und dieses Gemisch nach einem an sich bekannten Verfahren in das schüttfähige Produkt überführt. Dieses Verfahren gestattet es, die nach der Fällung in die röntgenkristalline Form mit abgerundeten Ecken und Kanten übergeführten feinteiligen Aluminiumsilikate noch in feuchtem Zustand direkt, d. h. ohne aufwendiges Isolieren und Trocknen, zu festen, vorzugsweise schüttfähigen Präparaten zu verarbeiten. Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens, dass die Aluminiumsilikatpartikel ihren durch die Herstellungsbedingungen bestimmten Verteilungsgrad im wesentlichen beibehalten, während sie durch ein zwischenzeitliches Trocknen zu grösseren Gebilden zusammenbacken.

Die bei diesen bevorzugten Verfahren einzusetzenden Aluminiumsilikate können im wesentlichen in folgenden Anlieferungszuständen verarbeitet werden:

a) noch fließfähige Suspension des Aluminiumsilikats in der Mutterlauge, in der es sich am Ende des Herstellungsverfah-

rens befindet, wobei die Mutterlauge vorzugsweise keine Aluminiumverbindungen gelöst enthält;

b) Aluminiumsilikat, von dem die Mutterlauge teilweise abgetrennt wurde;

5 c) nach teilweisem oder vollständigem Auswaschen der Mutterlauge anfallende, noch fließfähige Suspension des Aluminiumsilikats in Wasser;

d) Aluminiumsilikat, von dem das Waschwasser teilweise abgetrennt wurde.

10 Die unter b) und c) bezeichneten Anlieferungszustände umfassen vor allem zähe Pasten, aber auch bereits pulverig erscheinende, noch anhaftendes Wasser enthaltende Produkte.

Die Mutterlauge enthält in der Regel noch überschüssige Ätzalkalien und/oder Alkalisilikate, die sich bei der weiteren Verarbeitung der Aluminiumsilikate in Bestandteile der herzu-
stellenden Wasch- oder Reinigungsmittel überführen lassen, gegebenenfalls nach der Neutralisation mit Säuren oder sauren Salzen.

Die letzteren können anorganischer Natur sein, wie z. B. Kohlendioxid, Bicarbonate, Schwefelsäure, Bisulfate, andere Mineralsäuren usw. Aber auch organische Säuren können zu diesem Zweck dienen, wie z. B. Fettsäuren oder anionische Tenside in Säureform. Es sind auch nicht saure, aber durch alkalische Verseifen in anionische Tenside überführbare Substanzen verwendbar, wie z. B. die SO₃-Sulfonierungsprodukte von Olefinen und die Sulfoxydations- bzw. Sulfochlorierungsprodukte von Alkanen. Weitere an dieser Stelle verwendbare Säuren sind die in den erfindungsgemässen Präparaten eingesetzten Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium (= Gerüstsubstanzen).

Ein teilweises oder vollständiges Abtrennen der Mutterlauge kann vorteilhaft sein, wenn man entweder die Mutterlauge in die Herstellung der Aluminiumsilikate zurückführen will, oder wenn neutral bis schwach alkalisch reagierende Präparate hergestellt werden sollen.

Das Überführen der feuchten Aluminiumsilikate in die schüttfähigen Präparate ist im wesentlichen nach zwei Verfahrensprinzipien möglich:

1. Das feuchte Gemisch der Aluminiumsilikate mit wenigstens einem Teil der übrigen Waschmittelbestandteile wird durch Trocknen in schüttfähige Beschaffenheit überführt.

2. Das mit Wasser bzw. Mutterlauge in Berührung stehende Aluminiumsilikat wird mit Substanzen vermischt, die das Wasser als Hydrat- und/oder Kristallwasser binden.

45 Das erste Verfahrensprinzip lässt sich durch Heisszerstäuben oder Trocknen des wasserhaltigen Gemisches auf heissen Flächen in die Praxis übertragen.

Beim zweiten Verfahrensprinzip gibt es mehrere Möglichkeiten der Verwirklichung. Geht man von noch fließfähigen wasserhaltigen Aluminiumsilikaten aus, dann lassen sich diese auf die bewegten festen Bestandteile aufsprühen, was z. B. auf bewegten Tellern, in rotierenden Trommeln, in Schaufelwerken und in Wirbelschichten geschehen kann. Liegen die Aluminiumsilikate als feuchte, aber nicht mehr fließfähige, pulverig erscheinende Massen vor, so genügt oft ein Vermischen mit den festen Bestandteilen des herzustellenden Präparats, um ein granuliertes Produkt zu erhalten.

Die erfindungsgemässen Wasch- bzw. Reinigungsmittel können ausser Tensiden und/oder Gerüstsubstanzen beispielsweise noch folgende Bestandteile enthalten: nichttensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese, Schmutzträger, Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw. Von diesen sind einige, z. B. Pervverbindungen, Aktivchlorverbindungen und manche Enzyme gegen Feuchtigkeit und/oder Hitze instabil, so dass man sie meist dem trockenen und erkalteten schüttfähigen Produkt zumischt. Auch ölige

bzw. pastenförmige Bestandteile, wie z. B. nichtionische Tenside, antimikrobielle Substanzen usw. werden vielfach nachträglich dem fertigen schüttfähigen Produkt zugesetzt:

Beispiele

Es wird zunächst die Herstellung der zu verwendenden Aluminiumsilikate beschrieben, wofür hier kein Schutz begehrt wird.

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die Aluminatlösung unter starkem Rühren mit der Silikatlösung versetzt. Gerührt wurde mit einem Rührer mit Dispergierscheibe bei 3000 Umdrehungen/Min. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumaluminiumsilikat. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo sie 6 Stunden bei 90 °C unter Rühren (250 Umdrehungen/Min.) zum Zwecke der Kristallisation verblieb. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filtrückstand getrocknet. Anstelle der getrockneten Aluminiumsilikate benutzte man in einigen Fällen zur Herstellung der Wasch- bzw. Reinigungsmittel die Suspension des Kristallisationsproduktes bzw. den Kristallbrei. Die Wassergehalte wurden durch einstündiges Erhitzen der vorgetrockneten Produkte auf 800 °C bestimmt. Die bis zum pH-Wert von 10 gewaschenen und dann getrockneten Aluminiumsilikate wurden anschliessend in einer Kugelmühle gemahlen. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Sedimentationswaage bestimmt.

Alle %-Angaben sind Gewichtsprozente.

Das Calciumbindevermögen der Aluminiumsilikate wurde in folgender Weise bestimmt: 1 l einer wässrigen, 0,594 g CaCl₂ (= 300 mg CaO/l = 30 °dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 Min. lang bei einer Temperatur von 22 °C (± 2 °C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrats. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen für das Aluminiumsilikat zu $(30-x) \cdot 10$ mg CaO/g AS.

Bestimmt man das Calciumbindevermögen bei höhern Temperaturen, z. B. bei 60 °C, so findet man durchweg bessere Werte als bei 22 °C. Dieser Umstand zeichnet die Aluminiumsilikate gegenüber den meisten der bisher zur Verwendung in Waschmitteln vorgeschlagenen löslichen Komplexbildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen besonderen technischen Fortschritt dar.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat R I:

Fällung: 7,63 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 13,2% Na₂O; 8,0% Al₂O₃; 78,8% H₂O; 2,37 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0% Na₂O; 26,9% SiO₂; 65,1% H₂O;

Ansatzverhältnis in Mol: 3,24 Na₂O; 1,0 Al₂O₃; 1,78 SiO₂; 70,3 H₂O;

Kristallisation: 6 Stunden bei 90 °C;

Trocknung: 24 Stunden bei 100 °C;

Zusammensetzung des getrockneten Produkts: 0,99 Na₂O · 1,00 Al₂O₃ · 1,83 SiO₂ · 4,0 H₂O (= 20,9% H₂O)

Kristallform: kubisch mit stark abgerundeten Ecken und Kanten;

mittlerer Partikeldurchmesser (für den Bereich 0–30 µ): 5,4 µ; Maximum der Teilchengrößenverteilungskurve: liegt unterhalb von 3 µ;

Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS.

Die Teilchengrößenverteilung wurde durch Sedimentationsanalyse in Wasser bei 25 °C mit 1 g Substanz pro Liter

Wasser bestimmt; pH-Wert der Suspension = 10,1; Standhöhe der Suspension = 20 cm. Das Aluminiumsilikat R I wird ausserdem durch die am Ende der Beschreibung abgebildete raster-elektronenmikroskopische Aufnahme (Fig. 1) charakterisiert.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat R II:

Fällung: 12,15 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 14,5% Na₂O; 5,4% Al₂O₃; 80,1% H₂O; 2,87 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0% Na₂O; 26,9% SiO₂; 65,1% H₂O;

Ansatzverhältnis in Mol: 5,0 Na₂O; 1,0 Al₂O₃; 2,0 SiO₂; 100 H₂O;

Kristallisation: 1 Stunde bei 90 °C;

Trocknung: Heisszerstäubung einer Suspension des gewaschenen Produkts (pH 10) bei 295 °C; Feststoffgehalt der Suspension 46%;

Zusammensetzung des getrockneten Produkts: 0,96 Na₂O · 1 Al₂O₃ · 1,96 SiO₂ · 4 H₂O;

Kristallform: kubisch mit stark abgerundeten Ecken und Kanten; Wassergehalt 20,5%;

mittlerer Partikeldurchmesser (für den Bereich 0–30 µ): 5,4 µ; Maximum der Teilchengrößenverteilungskurve: liegt unterhalb von 3 µ;

Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS.

Charakterisierung von R II durch rasterelektronenmikroskopische Fotografie (Fig. 2).

Zum Vergleich wird als Fig. 3 eine Aufnahme eines kristallinen Natriumaluminiumsilikats, das aus kubischen Kristalliten mit ausgeprägten Ecken und Kanten besteht, wiedergegeben.

Herstellungsbedingungen für das Kaliumaluminiumsilikat R IIa:

Es wurde zunächst das Natriumaluminiumsilikat R II hergestellt. Nach Absaugen der Mutterlauge und Waschen der Kristallmasse mit entmineralisiertem Wasser bis zum pH-Wert 10 wurde der Filtrückstand in 6,1 l einer 25%igen KCl-Lösung aufgeschlämmt. Die Suspension wurde kurzzeitig auf 80–90 °C erhitzt; dann wurde abgekühlt und wieder abfiltriert und gewaschen.

Trocknung: 24 Stunden bei 100 °C;

Zusammensetzung des getrockneten Produkts: 0,35 Na₂O · 0,66 K₂O · 1,0 Al₂O₃ · 1,96 SiO₂ · 4,3 H₂O (Wassergehalt 20,3%)

Calciumbindevermögen: 175 mg CaO/g AS.

Die nachstehend beschriebenen Aluminiumsilikate stimmen in bezug auf die Fällungs- und Kristallisationsbedingungen und die analytische Zusammensetzung des Endprodukts mit den oben erläuterten getrockneten Produkten weitgehend überein. Aus diesem Grunde werden diese Aluminiumsilikate durch ein hinter die zur Kennzeichnung dienende Buchstaben-Zahlen-Kombination gesetztes «f» (= feucht) von den getrockneten Produkten unterschieden. Diese Aluminiumsilikate wurden entweder zusammen mit der Mutterlauge direkt zur Herstellung von Wasch- bzw. Reinigungsmitteln eingesetzt, oder aber es wurde die Mutterlauge abdekantiert oder abfiltriert (Filternutsche oder Schälzentrifuge) und das gegebenenfalls mit entionisiertem Wasser ausgewaschene, noch feuchte Aluminiumsilikatpulver verarbeitet.

Herstellungsbedingungen für die Aluminiumsilikatsuspension R I f1:

Fällung: 7,63 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 13,2% Na₂O; 8,0% Al₂O₃; 78,8% H₂O;

2,37 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0% Na₂O; 26,9% SiO₂; 65,1% H₂O;

Na₂O-Überschuss: 0,7 kg = 7%;

AS-Gehalt: 1,6 kg = 16%;

Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat R I f2:

Fällung: wie unter R I f 1

Weiterverarbeitung: nach der Kristallisation Absaugen der Mutterlauge, Nachwaschen mit 10 l Wasser;

AS-Gehalt: 1,5 kg = 55%;

Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS.

Es folgt nun die Beschreibung der erfindungsgemässen Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Aluminiumsilikaten mit abgerundeten Ecken und Kanten sowie deren Herstellung unter Verwendung der oben beschriebenen, getrockneten Aluminiumsilikatpulver bzw. der wie oben beschrieben erhaltenen Aluminiumsilikatsuspensionen bzw. der feuchten Aluminiumsilikatpulver. Die in den Beispielen genannten salzartigen Bestandteile der Wasch- bzw. Reinigungsmittel – salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze – liegen als Natriumsalze vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird. Die Bezeichnungen bzw. Abkürzungen in den Beispielen haben folgende Bedeutung:

«ABS»: das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfonsäure mit 10–15, im wesentlichen 11–13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette;

«Seife»: eine aus einem gehärteten Gemisch gleicher Gewichtsteile von Talg- und Rübölfettsäure hergestellte Seife;

«OA + x ÄO» bzw. «TA + x ÄO»: die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid (ÄO) an technischen Oleylalkohol (OA) bzw. an Talgfettalkohol (TA) (JZ = 0,5), wobei die Zahlenangaben für x die an 1 Mol Alkohol angelagerte molare Menge an Äthylenoxid kennzeichnen;

«Nonionic»: das unter dem Handelsnamen «Pluronic L 61» erhältliche Anlagerungsprodukt von Äthylenoxid an einen Polypropylen glykoläther vom Molekulargewicht 1900, wobei der Anteil des Polypropylen glykoläthers 90 Gew.-% und der Anteil des Polyäthylenglykoläthers 10 Gew.-% ausmacht;

«HPK-Sulfonat»: ein aus hydriertem Palmkernfettsäuremethylester durch Sulfonieren mit SO_3 erhaltenes Sulfonat;

«Perborat»: ein technisches Produkt der ungefähren Zusammensetzung $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$;

«EDTA»: das Salz der Äthylendiamintetraessigsäure;

«HEDP»: das Salz der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure;

«DMDP»: das Salz der Dimethylaminomethan-diphosphonsäure;

«CMC»: das Salz der Carboxymethylcellulose;

«Wasserglas flüssig»: eine 34,5%ige wässrige Lösung des Natriumsilikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$;

«DCIC»: das Natriumsalz der Dichlorisocyanursäure.

Die erfindungsgemäss mit den oben beschriebenen Aluminiumsilikaten erzielten Waschwirkungen wurden durch Waschversuche an Testgeweben aus nicht ausgerüsteter bzw. pflegeleichter (= knitterarm) ausgerüsteter Baumwolle bzw. an Mischgeweben aus Polyester und ausgerüsteter Baumwolle mit einer Testanschmutzung aus Russ, Eisenoxid, Kaolin und Hautfett (Testgewebe hergestellt vom Wäschereiforschungsinstitut Krefeld) demonstriert. Die Versuche wurden mit Leitungswasser von 16 °dH teils im Launderometer, teils in einer handelsüblichen 4-kg-Trommelwaschmaschine (25 l Waschflotte) durchgeführt. Im Launderometer wurde jedes Gefäss mit 2 Testlappen von je 2,1 g und 2 nicht angeschmutzten Lappen des gleichen Materials von ebenfalls je 2,1 g Gewicht beschickt. Die Trommelwaschmaschine wurde mit 6 Testlappen von je 20×20 cm Grösse und 3,8 kg nicht angeschmutztem Gewebe der gleichen Art beladen. Die Aluminiumsilikatkonzentrationen der Behandlungsflotten beziehen sich auf die Menge der Aktivsubstanz (bestimmt durch einstündiges Entwässern bei 800 °C); dies gilt auch für die Verwendung von Suspensionen bzw. noch feuchten Pulvern der Aluminiumsilikate. Die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Waschzeiten beziehen sich auf die Dauer der Behandlung bei der genannten Temperatur

einschliesslich der Aufheizzeiten. Zum Spülen wurde kaltes Leitungswasser benutzt. Dem Waschen im Launderometer folgte ein viermaliges Spülen mit Leitungswasser von je 30 s Dauer; bei den in einer handelsüblichen Waschmaschine durchgeführten Versuchen war der Ablauf der Wasch- und Spülgänge durch die Automatik des Waschprogrammes bestimmt, wie es für das jeweils gewaschene Textilmaterial vorgesehen war. Nach Trocknen und Bügeln der Textilien wurde deren Remissionswert in einem lichtelektrischen Photometer «Elrepho» der Firma Zeiss unter dem Filter 6 (Durchlässigkeitsmaximum bei 461 nm) gemessen. Die bei den Versuchen benutzten Testgewebe hatten im Anlieferungszustand einen Remissionswert von ca. 43.

15 Beispiel 1

Dieses Beispiel demonstriert die Waschwirkung der erfindungsgemäss einzusetzenden Aluminiumsilikate in Abwesenheit weiterer waschwirksamer Bestandteile.

Versuchsbedingungen: Waschen im Launderometer, 30 Min. bei 90 °C; nicht ausgerüstete Baumwolle als Testgewebe; 10 g/l Calcium bindende Wirksubstanz; Flottenverhältnis: 1 : 12.

Als Calcium bindende Wirksubstanz wurden die erfindungsgemäss verwendeten Aluminiumsilikate und zum Vergleich Natriumtriphosphat eingesetzt. Es wurde auch mit Wasser ohne jeden weiteren Zusatz gewaschen.

Wirksubstanz	Remission
keine (Wasserwert)	42,4
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	76,8
Aluminiumsilikat R I	76,0
Aluminiumsilikat R II	74,0

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das Primärwaschvermögen der Aluminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten praktisch dem des Triphosphats entspricht.

40 Beispiel 2

Dieses Beispiel gibt die Zusammensetzung eines Präparats an, das durch Vermischen eines trockenen Aluminiumsilikats mit Natriumperborat und einem wasserlöslichen Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium mit einem durch Heisszerstäubung erhaltenen Waschmittelpulver hergestellt wurde.

45 Gewichtsteile Aluminiumsilikat R I;

22 Gewichtsteile Natriumperborat;

4,2 Gewichtsteile Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium;

50 28,8 Gewichtsteile Waschmittelpulver der Zusammensetzung:

19,8% ABS;

7,0% TA + 14 ÄO;

9,8% Seife;

12,0% $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$;

55 5,8% Magnesiumsilikat;

4,3% CMC;

32,0% Natriumsulfat;

Rest Wasser.

Die nachstehenden Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium wurden eingesetzt: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, O-Carboxymethyl-tartronsäure, O-Carboxymethyl-methyltartronsäure, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Alanin, Glutaminsäure, Nitrolotriessigsäure, Äthylendiamin-tetraessigsäure, N,N-Dimethyl-amino-methandiphosphonsäure, Polyacrylsäure, Polyhydroxypolycarbonsäure (hergestellt durch Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure in Gegenwart von H_2O_2 und Behandeln des Polymerisats nach Canizzaro). Dabei zeigte sich eine markante Verbesserung des Wascherfolgs gegenüber einem

Präparat, das anstelle einer dieser Substanzen lediglich weitere 4,2% Natriumsulfat enthielt.

Beispiel 3

Für den Einsatz in gewerblichen Wäschereien eignen sich Waschmittel der folgenden Rezepturen 3a und 3b:

Bestandteil	Gehalt in % beim Waschmittel	
	3a	3b
ABS	1,4	1,4
OA + 10 ÄO	7,6	7,6
Na ₂ CO ₃	18,3	18,3
Na ₂ SiO ₃	5,4	5,4
Aluminiumsilikat R II	18,3	33,4
Na ₅ P ₃ O ₁₀	16,7	5,8
CMC	0,8	0,8
Aufheller, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
H ₂ O	21,5	17,3

Das Na₅P₃O₁₀ lässt sich beim Waschmittel 3a durch einen phosphorfreien organischen Komplexbildner für Calcium beim Waschmittel 3b durch HEDP oder DMDP oder ein anderes, Calcium komplexbindendes Phosphonat, durch einen phosphorfreien Komplexbildner für Calcium oder durch ein nicht komplexbildendes Calciumfällungsmittel (z. B. Oxalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure in Form der wasserlöslichen Salze) ersetzen.

Beispiel 4

Ein zum Waschen von stark verschmutzter Berufskleidung bestimmtes Waschmittel hat folgende Zusammensetzung:

18,0% OA + 10 ÄO;
60,0% Na₂CO₃;
12,0% Aluminiumsilikat R II;
5,5% O-Carboxymethyl-tartronsäure (Na-Salz);
1,3% CMC;
0,3% Aufheller;
2,9% H₂O.

Es folgen die Rezepturen einiger weiterer, aluminiumsilikat-haltiger Textilwaschmittel.

Waschmittel- bestandteil	Gew.-%	Bestandteil beim Waschmittel			
		nach Beispiel			
	5	6	7	8	
HPK-sulfonat	1,0	2,6	-	1,6	
ABS	4,5	4,7	7,1	-	
TA + 14 ÄO	2,3	1,9	-	6,4	
OA + 10 ÄO	-	-	-	4,1	
Seife	2,0	1,6	3,2	-	
Aluminiumsilikat R I	45,0	47,3	48,1	49,3	
Na ₅ P ₃ O ₁₀	5,0	6,3	8,0	7,2	
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2	
Na ₂ O · 3,3 SiO ₂	6,5	3,7	2,6	3,4	
Perborat	25,1	26,3	22,3	22,1	
Magnesiumsilikat	1,5	2,0	1,2	1,2	
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6	
Rest (Natriumsulfat und Wasser)					

Beispiel 9

In einer handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine wurden Glasschalen, Porzellanteller und Tassen, die mit angesetzten bzw. angebrannten Resten von Hackfleisch, Milch und

Stärkepudding bzw. mit angetrocknetem Stärke- bzw. Haferflockenbrei bzw. mit Fettstift bzw. angetrockneten Teeresten beschmutzt waren, unter Verwendung der folgenden Präparate gespült. Die Härte des benutzten Leitungswassers war durch einen in die Maschine eingebauten Basenaustauscher auf 3 °dH (= 30 ppm CaO) erniedrigt; die Reinigungsmittelkonzentration betrug 3 g/l.

Bestandteil	Gew.-% Vergleich	Bestandteil beim Präparat	
		9a	9b
Na ₅ P ₃ O ₁₀	44,0	20,0	0,0
Aluminiumsilikat R I	0,0	24,0	44,0
Na ₂ SiO ₃	40,0	40,0	40,0
Na ₂ SO ₄	10,0	3,0	0,0
DCIC	2,0	2,0	2,0
Nonionic	1,0	1,0	1,0
Wasser	3,0	10,0	13,0

Es zeigte sich, dass die meisten Verschmutzungen mit den erfindungsgemässen phosphorarmen oder phosphorfreien Mitteln 9a und 9b mindestens ebenso gut entfernbar waren wie mit dem phosphorhaltigen Vergleichsprodukt gemäss dem Stand der Technik. Bei hartnäckigen, zum Teil leicht eingebrannten Verschmutzungen zeigten sich die erfindungsgemässen Reini-
ger dem Vergleichsprodukt sogar überlegen. Bei Verwendung von nicht enthärtetem Leitungswasser (z. B. 16 °dH = 160 ppm CaO) empfiehlt sich eine Erhöhung der Reinigungsmittelkonzentration auf 5 g/l.

Beispiel 10

In 25 kg der Aluminiumsilikatsuspension R I f1 wurden 0,7 kg ABS-Säure, 0,35 kg OA + 10 ÄO, 0,7 kg Natriumtriphosphat, 0,5 kg Wasserglas Na₂O · 3,3 SiO₂, 0,1 kg CMC nacheinander eingerührt und dann der Alkaliüberschuss durch Umsetzen mit gasförmigem CO₂ in Na₂CO₃ überführt. Der resultierende wässrige Waschmittelsatz lieferte nach Heisszerstäuben ein rieselfähiges Hohlkugelpulver der Zusammensetzung:
7,5% ABS;
3,5% OA + 10 ÄO;
7,0% Na₅P₃O₁₀;
5,0% Wasserglas;
1,0% CMC;
40,0% Aluminiumsilikat R I (bezogen auf AS);
25,5% Na₂CO₃;
Rest Wasser.

Das durch Heisszerstäubung hergestellte Präparat lässt sich durch Zusatz von Perborat in Mengen von 15–35% in ein bleichendes Waschmittel verwandeln.

Beispiel 11

Zur Herstellung eines Waschmittels der Zusammensetzung:
3,5% Seife;
7,0% TA + 10 ÄO;
3,0% TA + 5 ÄO;
15,0% Aluminiumsilikat R I (bezogen auf AS);
20,0% Na₅P₃O₁₀;
28,0% Perborat;
3,0% Wasserglas;
1,8% CMC;
0,5% EDTA;
2,5% MgSiO₃;
5,0% Na₂CO₃;
11,7% Wasser

granulierte man ein Gemisch der trockenen Bestandteile mit Ausnahme der Seife und des Perborats in einem Mischer der Firma Lödige, Paderborn, Deutschland. Dieser Mischer bestand aus einem liegenden Zylinder mit Kühlmantel. Der Zylinderinhalt wurde durch rotierende, mit pflugscharähnlichen Schaufeln versehene Arme durchmischt. Nach dem Einfüllen der trockenen Rezepturbestandteile wurde ein Gemisch aus dem feuchten Aluminiumsilikat R I f2, dem Wasserglas, der Seife und den beiden Nonionics untergemischt, wobei sich bereits Granulate bildeten. Das aus dem Mischer entnommene, noch etwas feuchte Granulat wurde zum Abführen der Hydrationswärme durchlüftet, wobei ein Teil des eingebrachten Wassers verdampfte und als Endprodukt ein rieselfähiges Granulat anfiel. Das Perborat wurde nach Erkalten des Granulats untergemischt.

Will man das Triphosphat noch weiter oder vollständig eliminieren, so ersetzt man es zweckmässigerweise durch ein Gemisch aus 65% Na_2CO_3 und 35% Citrat oder 35% O-Carboxymethyl-tartrat.

Beispiel 12

Zur Herstellung eines Reinigers für Haushaltsgeschirrspülmaschinen der Zusammensetzung:

35,0% Aluminiumsilikat R I (bezogen auf AS);
 35,0% Na_2SiO_3 ;
 1,0% DCIC;
 10,0% Nonionic;
 5,0% Wasserglas;
 14,0% Wasser

arbeitete man in dem Mischer wie in Beispiel 11. Es wurden das Aluminiumsilikat R I f1, etwa die Hälfte des pulverigen Na_2SiO_3 und das Nonionic eingebracht. Auf dieses Pulvergemisch sprühte man das Wasserglas auf und setzte dann das restliche Na_2SiO_3 sowie das DCIC zu. Durch das erhaltene Granulat wurde im Mischer ein Luftstrom geleitet, wodurch ein Teil des eingebrachten Wassers verdampfte.

Wie die Beispiele 10–12 zeigen, lässt sich das Aluminiumsilikat direkt auf schüttfähige Wasch- oder Reinigungsmittel verarbeiten, ohne dass es aus der Mutterlauge isoliert bzw., falls man die Mutterlauge ganz oder teilweise abgetrennt hat, ohne dass es getrocknet werden muss. Dadurch wird die Wirksamkeit der Aluminiumsilikate in den erfindungsgemäss erhältlichen Wasch- oder Reinigungsmitteln in keiner Weise beeinträchtigt.

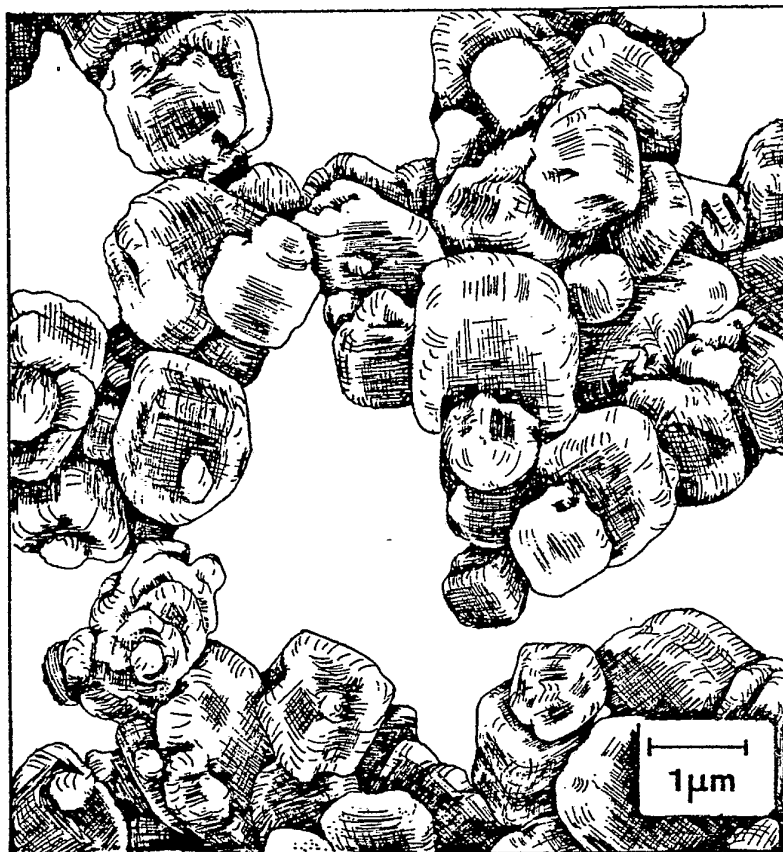


Fig. 1

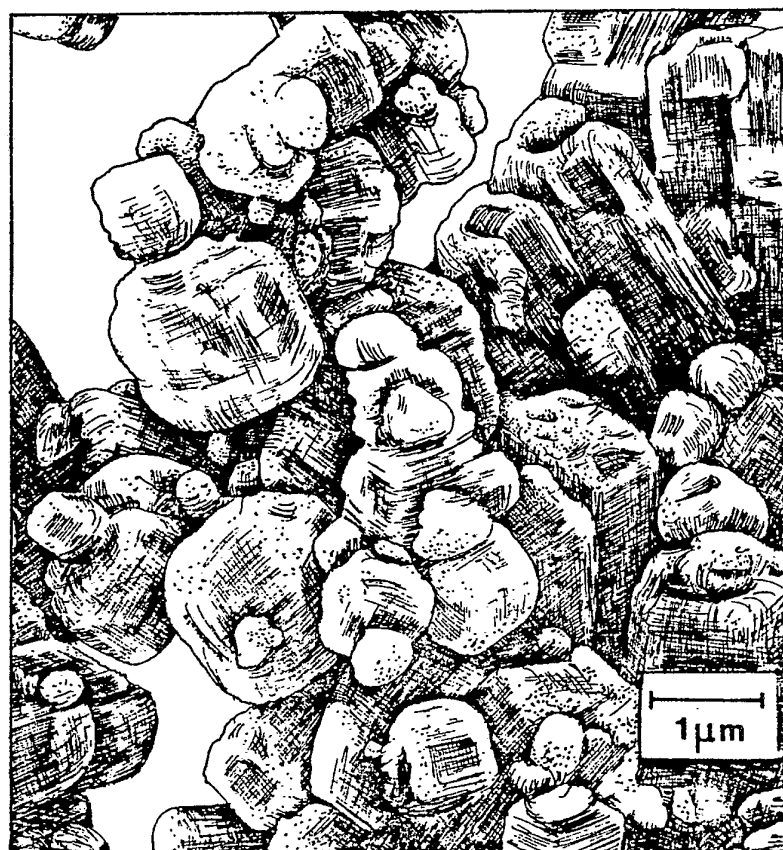


Fig. 2



Fig. 3