



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 163 910**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**14.10.87**

⑤① Int. Cl.4: **C 11 D 3/00, C 11 D 1/62,**  
**C 11 D 3/08, C 11 D 3/12**

②① Anmeldenummer: **85105004.7**

②② Anmeldetag: **25.04.85**

⑤④ **Weichmacher enthaltende Waschmittel.**

③⑩ Priorität: **04.05.84 DE 3416472**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.12.85 Patentblatt 85/50**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**14.10.87 Patentblatt 87/42**

③④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑥⑥ Entgegenhaltungen:  
**EP-A-0 026 529**  
**EP-A-0 082 456**  
**EP-A-0 111 074**

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80**  
**(DE)**

⑦② Erfinder: **Rieck, Hans-Peter, Dr., Staufenstrasse**  
**13a, D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**  
Erfinder: **Kalz, Hans-Jürgen, Dr., Am Wehr 5,**  
**D-6237 Liederbach (DE)**  
Erfinder: **May, Adolf, Dr., Dahlienweg 5, D-6328**  
**Hofheim am Taunus (DE)**  
Erfinder: **Quack, Jochen Meinhard, Dr., Wilhelm-**  
**Reuter-Strasse 16, D-6239 Eppstein/Taunus (DE)**  
Erfinder: **Bücking, Hans-Walter, Dr., In den**  
**Padenwiesen 30, D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

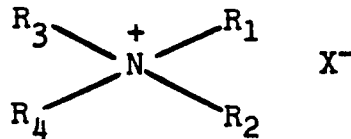
**EP 0 163 910 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

- 5 Gewaschene Textilien, besonders solche aus Cellulosefasern, weisen bekanntlich nach dem Trocknen eine unangenehme Verhärtung des Griffs auf. Dies tritt besonders dann ein, wenn die Wäsche im Waschautomaten erfolgt. Es ist auch bekannt, daß man diese unerwünschte Griffverhärtung dadurch beseitigen kann, daß man Textilien nach dem Waschen in der Waschmaschine im letzten Spülgang mit quartären Ammoniumverbindungen behandelt, die mindestens zwei langkettige, aliphatische Reste im Molekül enthalten. In der Praxis haben sich für diesen Zweck besonders die im Wasser suspendierbaren Dialkyldimethylammoniumsalze eingeführt.
- 10 Von Nachteil ist, daß diese weichmachenden Substanzen getrennt vom Hauptwaschgang in der Haushaltswaschmaschine appliziert werden müssen, da die kationischen Verbindungen nicht mit den anionischen Detergentien des Waschmittels verträglich sind. Bei gemeinsamem Einsatz werden die kationischen Produkte in Form von Neutralsalzen aus dem Waschsysteem entfernt und können somit nicht mehr auf die Faser aufziehen.
- 15 Arbeitet man mit Waschmittel auf Basis von nichtionischen Detergentien, die mit kationischen Weichmachern verträglich sind, so erfolgt eine Redeposition des Schmutzes auf die Faser, so daß die gewaschenen Stücke wohl einen angenehmen weichen Griff aufweisen, aber die Schmutzpartikelchen nicht durch die Wäsche abgelöst werden.
- 20 Aus der EP-A-26 529 sind bereits Tensidmischungen bekannt, die neben einem anionischen Tensid und einem tertiären Amin bzw. der entsprechenden quartären Ammoniumverbindung noch ein Ton-Mineral vom Smectite-Typ enthalten. Diese Mischungen werden als Waschmittel eingesetzt, sie bewirken gleichzeitig eine weichmachende Wirkung. Es wurde nun gefunden, daß diese vorstehend geschilderten Schwierigkeiten vermieden und das Verhärten der gewaschenen Wäsche verhindert wird bzw. durch Waschen bereits verhärtetes Gewebe wieder einen weichen Griff erhält, wenn in dem zur Wäsche verwendeten Waschmittel Textilweichmachersysteme auf der Basis bestimmter kristalliner Alkallsilikate eingesetzt werden.
- 25 Gegenstand der Erfindung sind Weichmacher enthaltende Waschmittel, die 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% einer Verbindung der Formel

30

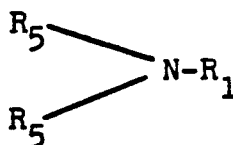


35

wobei

- 40  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_3$ -Hydroxyalkyl oder Benzyl,  
 $R_3$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder Benzyl,  
 $R_4$   $C_1$ - $C_{22}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_4$ - $C_{22}$ -Alkoxyethyl oder  $C_4$ - $C_{22}$ -Alkylphenoxyethyl und  
 $X$  ein Anion bedeuten,  
 45 sowie 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines pulverförmigen Weichmachersystems enthalten, bestehend aus  
 a) 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% einer Verbindung der Formel

50

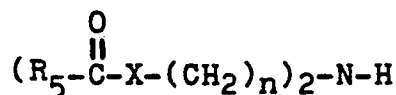


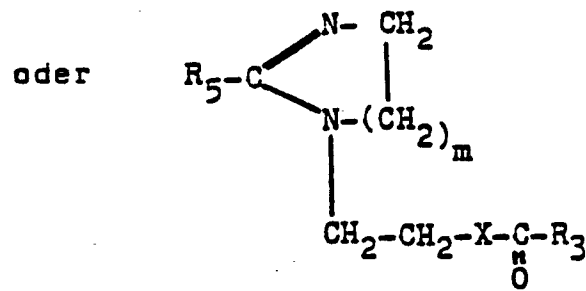
55

60

oder

65





15 wobei  
 $\text{R}_5$   $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ -Alkoxyethyl oder  $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ -Alkylphenoxyethyl,  
 n eine Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 3,  
 m 1 oder 2 und  
 X NH oder O bedeuten  
 20 und  
 $\text{R}_1$  die oben genannte Bedeutung hat, und  
 b) 90 bis 10, vorzugsweise 70 bis 30 Gew.-% eines kristallinen Alkalisilikats aus der Gruppe der Phyllosilikate der Formel



wobei  
 Me ein Alkalimetall-Ion oder ein Proton,  
 x eine Zahl größer 7, insbesondere von 7,5 bis 23 und  
 30 y eine Zahl kleiner 7 x, insbesondere kleiner x bedeutet,  
 wobei diese Alkalisilikate ein Ionen-austauschvermögen von 130 - 400 mmol  $\text{Me}^+$ /100 g wasserfreies Silikat besitzen, im Röntgenbeugungsdiagramm einen oder mehrere Reflexe im Bereich der d-Werte von  $3,0$  bis  $4,0 \times 10^{-8}$  cm aufweisen, die nicht Quarz, Tridymit und Cristobalit zugeordnet werden können und ihrer Gehalt an MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zusammen weniger als 15 Gew. % beträgt.

35 Die oben erwähnte kristallinen alkalischen Silikate (Schichtsilikate) weisen gegenüber den in vielen Patentschriften erwähnten Smectiten, wozu auch Montmorillonite und Hectorite gehören, grundsätzlich einen anderen molekularen Aufbau auf, da sie - bis auf mögliche Verunreinigungen in geringer Menge - kein Magnesium oder Aluminium enthalten. Die Summe an MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Silikat ist im Gegensatz zu den Smectiten in jedem Fall weniger als 15 Gew.-%, normalerweise jedoch unter 5 % und bevorzugt unter 2 %. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Alkalisilikate bzw. die entsprechenden freien Kieselsäuren lassen sich der Gruppe der Phyllosilikate zurechnen. Ihre wasserfreie Zusammensetzung läßt sich mit der angegebenen Formel erklärungsweise beschreiben. Die Alkalimetallionen können ganz oder teilweise gegen Protonen ausgetauscht werden, so daß Me in diesem Fall für Protonen oder verschiedene Alkalimetalle stehen kann. Dementsprechend umfaßt der Begriff Alkalisilikate in allen Fällen auch die entsprechenden freien Kieselsäuren. Es ist bevorzugt, daß Me Natrium ist. Das Ionen-austauschvermögen der in der Erfindung verwendeten kristallinen Alkalisilikate beträgt 130-400 mmol  $\text{Me}^+$ /100 g wasserfreies Silikat. Die Silikate haben im Röntgenbeugungsdiagramm einen oder mehrere Reflexe im Bereich der d-Werte von  $3,0$  bis  $4,0 \times 10^{-8}$  cm, die nicht Quarz, Tridymit und Cristobalit zugeordnet werden können.

50 Für die Erfindung können sowohl natürliche als auch synthetische kristalline Alkalisilikate eingesetzt werden, wie zum Beispiel der natürlich vorkommende Magadiit,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \times 11 \text{H}_2\text{O}$  und der Kenyait,  $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \times 10 \text{H}_2\text{O}$  (H.F. Eugster, Science, 157, 1177-1180 (1967)) sowie synthetische Produkte der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Si}_8\text{O}_{17}$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$  (R.K. Iler, J. Colloid Sci., 29, 648-657 (1964); DE-PS-2 742 912; G.Lagaly, K.Beneke und A. Weiss, Am. Mineral., 60, 642-649 (1975)). Die Korngröße der erfindungsgemäß zu verwendenden Silikate beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50  $\mu\text{m}$ .

55 Die Synthese der schichtförmigen Alkalisilikate, insbesondere der Natrium- und der Kaliumsalze, erfolgt üblicherweise aus Kieselgel, Kieselöl oder gefällter Kieselsäure unter Zusatz von Alkalihydroxid unter hydrothermalen Bedingungen. Gelegentlich wird auch anstelle einer Alkalihydroxidlösung eine entsprechende Carbonatlösung verwendet. Die Menge an Alkali richtet sich dabei nach dem gewünschten Produkt.

60 Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind jedoch solche kristallinen Alkalisilicatesilikate, deren Herstellung in der EP-A-151 295, veröffentlicht 14.08.85, beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird ein in Wasser gelöstes oder ein amorphes Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  von 0,24 bis 2,0, wobei M für ein Alkalkimetall steht, mit so viel einer sauren Verbindung versetzt, daß ein molares Verhältnis  $\text{M}_2\text{O}$  (nicht neutralisiert) /  $\text{SiO}_2$  von 0,05 bis 0,239 erreicht wird, gegebenenfalls wird durch Verdünnen ein molares Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  von 1:5 bis 1:100 eingestellt und die Reaktionsmischung wird so  
 65 lange bei einer Reaktionstemperatur von 70 bis 250°C gehalten, bis das Alkalisilicatesilikat auskristallisiert ist.

Vorzugsweise steht M für Natrium und Kalium.

Eine bevorzugte, sehr reaktive Ausgangsverbindung ist Natronwasserglas mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von ca. 22 bis 37 % und einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von 5 bis 18 % sowie einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von unter 0,5 %. Besonders bevorzugt ist ein Natronwasserglas mit 22-30 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 5-9 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Aber auch amorphe Alkalisilikate, insbesondere feste Natrium- und Kaliumsilikate, die auch wasserfrei sein können, die jedoch in Wasser zumindest bei der Reaktionstemperatur löslich sind, können verwendet werden.

Die zugesetzte saure Verbindung kann ein Säureanhydrid oder ein saures Salz wie Natriumhydrogensulfat sein. Bevorzugt werden jedoch freie organische oder anorganische Säuren. Besonders bevorzugt werden anorganische Säuren, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Die Menge an zuzugebender saurer Verbindung richtet sich nach dem Ausgangssilikat und dem gewünschten Endprodukt.

Fast immer weist das gebildete Endprodukt ein geringeres  $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis auf als das Reaktionsgemisch, aus dem es sich bildet. In den Endprodukten liegt das Atomverhältnis Alkalimetall/Silicium etwa zwischen 1 : 4 und 1 : 11. Der pH-Wert der Produktmischung nach Zugabe der sauren Verbindung liegt im allgemeinen über 9. Vorzugsweise wird ein pH-Wert zwischen 10 und 12 eingestellt. Durch den Zusatz der sauren Verbindung wird das Reaktionssystem abgepuffert.

Nach diesem Verfahren lassen sich reine Produkte oder Gemische kristalliner Alkalisichchtsilikate erhalten. Die erhaltenen Alkalisichchtsilikate zeigen Ionenaustauschvermögen. Ihre Röntgenbeugungsdiagramme sind ähnlich denen bekannter Alkalisichchtsilikate.

Neben den Alkalimetallionen können zusätzlich auch andere Metallionen bei der Synthese anwesend sein, beispielsweise Germanium, Aluminium, Indium, Arsen und Antimon sowie die Nichtmetalle Bor und Phosphor. Sofern die Menge dieser Bestandteile, bezogen auf den Alkaligehalt, kleiner als 10 % ist, wird die Synthese nur unwesentlich beeinflusst. Zur Herstellung eines reinen Alkalisichchtsilikates, bzw. der freien Säure, ist es vorteilhaft, auf die Zugabe von Fremdmetallen bei der Synthese zu verzichten. Reine Schichtsilikate mit einem anderen Kation als Alkali lassen sich leicht in einem weiteren Schritt aus dem Alkalisalz durch Ionenaustausch bzw. aus der entsprechenden freien Säure durch Neutralisation gewinnen. Das beschriebene Verfahren kann auch in Gegenwart geringer Mengen an organischen Verbindungen durchgeführt werden; vorzugsweise wird jedoch ohne jegliche organische Verbindungen gearbeitet.

Für das beschriebene Verfahren wird ein Molverhältnis der Einsatzprodukte von  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  von 8 : 1 bis 40 : 1 bevorzugt. Für die Herstellung alkaliarmer Schichtsilikate (Atomverhältnis M/Si von 1 : 7 bis 1 : 11) ist dabei häufig eine größere Verdünnung mit Wasser vorteilhaft als für die Herstellung der alkalireicheren Schichtsilikate (Atomverhältnis M/Si etwa 1 : 4 bis 1 : 7). Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 130 - 230°C, insbesondere 160 - 210°C. Längere Reaktionszeiten, hohe Reaktionstemperaturen und niedrige Verhältnisse von Alkali (nicht neutralisiert) /  $\text{SiO}_2$  begünstigen die Bildung alkaliarmer Schichtsilikate. Kurze Reaktionszeiten, niedrige Reaktionstemperaturen und hohe Alkali/Si-Verhältnisse begünstigen die Bildung alkalireicher Schichtsilikate.

Die Reaktionsdauer hängt stark von der Reaktionstemperatur ab. Sie kann weniger als 1 Stunde, aber auch mehrere Monate betragen. Die optimale Reaktionsdauer kann für die gewählte Reaktionstemperatur ermittelt werden, indem während der Umsetzung zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen werden, die röntgenographisch untersucht werden.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem Druckgefäß unter gutem Rühren durchgeführt. Die Zugabe von Impfkristallen ist sehr vorteilhaft, da die Reinheit des Produktes verbessert und die Reaktionszeit verkürzt wird. Jedoch kann auch ohne Impfkristalle gearbeitet werden. Etwaige Beimengungen von amorphen Silikaten oder bei dieser Art der Herstellung mit anfallende amorphe Silikate stören nicht, da sie in dem Waschmittel die Funktion von Buildern übernehmen können. Auch die beschriebenen Phyllosilikate selbst können als Builder wirken.

Die Menge an Impfkristallen kann bei diskontinuierlicher Reaktionsführung bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf den  $\text{SiO}_2$ -Anteil des zugesetzten, in Wasser gelösten oder amorphen Alkalisilikats betragen. Impfkristallzusätze unter 0,01 Gew.-% haben keinen erkennbaren Effekt mehr. Anstatt Impfkristalle zuzusetzen, kann es auch ausreichend sein, wenn geringe Reste von einem früheren Ansatz im Reaktionsgefäß verbleiben. Bei kontinuierlicher Reaktionsführung haben sich auch wesentlich höhere Konzentrationen an Kristallkeimen (im stationären Gleichgewicht) als vorteilhaft erwiesen.

Das Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich in Apparaten mit Strömungsrohr-, Rührkessel- oder Kaskadencharakteristik durchgeführt werden.

Nach diesem Verfahren lassen sich verschiedene Alkalisichchtsilikate herstellen, u.a. auch das Silikat Na-SKS-1, das in den Beispielen benutzt wird und das ein Ionenaustauschvermögen von etwa 140 bis 157 mmol  $\text{Na}^+$ /100 g trockenes Produkt aufweist (rechnerisch bezogen auf geglühtes Produkt).

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

Bei den tertiären organischen Aminen und quartären Ammoniumverbindungen, die neben den Schichtsilikaten gebraucht werden, handelt es sich um Verbindungen, die an sich bekannt sind. Das Anion bei den quartären Ammoniumverbindungen ist vorzugsweise ein Chlorid-, Bromid-,  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , Jodid-,  $\text{CH}_3\text{PO}_4^-$ -Ion oder ein Acetat-, Propionat- oder Lactat-Ion.

Die Herstellung des Weichmachersystems aus kristallinen Alkalisichchtsilikaten und tertiären Aminen kann erfolgen, indem man diese Silikate einige Zeit bei ca. 20-65° in einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen

Lösung der aufgeführten tertiären Amine rührt. Nach ca. 0,5 bis 1 Stunde Reaktionszeit wird die erhaltene Suspension filtriert und getrocknet. Detaillierte Beschreibungen für diese Reaktion findet man in der Literatur (Lagaly et al., Organic Complexes of Synthetic Magadiite; Proc. Int. Clay Conf., Madrid 1972, p. 663-673, Madrid 1973). Die so erhaltenen Pulver werden dann den üblichen Bestandteilen des Waschpulvers zugemischt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Von den synthetischen anionischen Tensiden besitzen die Sulfonate und Sulfate besondere praktische Bedeutung. Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise die Alkylarylsulfonate, insbesondere die  
55 Alkylbenzolsulfonate, die man u.a. aus vorzugsweise geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 9 bis 15, insbesondere 10 bis 14 C-Atomen durch Chlorieren und Alkylieren von Benzol oder aus entsprechenden end- oder innenständigen Olefinen durch Alkylieren von Benzol und Sulfonieren der erhaltenen Alkylbenzole erhält. Weiterhin sind aliphatische Sulfonate von Interesse, wie sie z. B. aus vorzugsweise gesättigten, etwa 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen in gerader Kette im Molekül enthaltenden Kohlenwasserstoffen  
60 durch Sulfochlorierung mit Schwefeldioxid und Chlor oder Sulfoxydation mit Schwefeldioxid und Sauerstoff und Überführen der dabei erhaltenen Produkte in die Sulfonate zugänglich sind. Als aliphatische Sulfonate sind weiterhin Alkylsulfonate, Hydroxyalkansulfonat und Disulfonate enthaltende Gemische brauchbar, die man z. B. aus end- oder mittelständigen Olefinen mit etwa 8 bis 18 C-Atomen durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid und saure oder alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Bei den so  
65 hergestellten aliphatischen Sulfonaten befindet sich die Sulfonatgruppe vielfach an einem sekundären

Kohlenstoffatom; man kann aber auch durch Umsätzen endständiger Olefine mit Bisulfit erhaltene Sulfonate mit endständiger Sulfonatgruppe einsetzen.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

65 Als komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich auch die schwach sauer reagierenden Metaphosphate sowie die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere das Tripolyphosphat. Sie können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner ersetzt werden. Zu den organischen Komplexbildnern gehören

beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren und andere bekannte organische Komplexbildner, wobei auch Kombinationen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden können.

- 5 Als Perborataktivatoren kommen übliche Produkte der Gruppe N-Acetyl-, O-Acetyl-derivate in Frage, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin, Tetraacetyl glycoluril oder z. B. Glucosepentaacetat.

### Beispiele

10

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

15

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

Die verwandten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen bedeuten:

20

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

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

25

AOS - Olefinsulfonat, ein aus Olefingemischen mit 12 bis 18 C-Atomen durch Sulfonieren mit  $\text{SO}_3$  und Hydrolysieren des Sulfonierungsproduktes mit Lauge erhaltenes Sulfonat, das im wesentlichen aus Alkansulfon und Oxyalkansulfonat besteht, daneben aber auch geringe Mengen Disulfonate enthält.

FAAS - Fettalkohol-Ethersulfat, hergestellt durch Anlagerung von 3 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines  $\text{C}_{12}$  bis  $\text{C}_{14}$ -Alkohols und anschließendes Sulfonieren mit  $\text{SO}_3$  und Neutralisieren mit NaOH.

30

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

Seife aus Fettsäuregemisch mit 16 bis 22 C-Atomen.

CMC - Carboxymethylcellulose, Natriumsalz

NaTPP - Natriumtripolyphosphat

35

Die in den Beispielen verwendeten Weichmachersysteme S 1 bis S 3 enthalten als Textilweichmacher tertiäre Amine wie angegeben, kristallines Alkalisilikat SKS-1 und quartäre Ammoniumverbindungen wie angegeben.

Das Natriumsilikat Na-SKS-1 wurde auf folgendem Weg hergestellt:

Man stellt zunächst eine Reaktionsmischung der molaren Zusammensetzung

40



45

dadurch her, daß man 83,5 Gewichtsteile Natronwasserglas (27 %  $\text{SiO}_2$ , 8,43 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,24 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zu 149 Teilen Wasser gibt. Danach wird ein Teil eines filterfeuchten kristallinen Natriumsilikats aus einem früheren Versuch (71 % Gewichtsverlust durch Erhitzen auf  $1200^\circ\text{C}$ ; für die Berechnung der molaren Zusammensetzung wurde nur der Wasseranteil berücksichtigt) zugegeben. Man setzt anschließend langsam unter Rühren 4,93 Teile 96 %ige Schwefelsäure zu. Danach hat die Reaktionsmischung folgende molare Zusammensetzung:



50

Die Reaktionsmischung wird in einem Edelstahl-Autoklaven innerhalb von 1,5 Stunden auf  $205^\circ\text{C}$  erhitzt, 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert, mit Wasser gewaschen und auf einer Nutsche trocken gesaugt. Das filterfeuchte Produkt weist einen Glühverlust von 55 % auf. Das an der Luft kurzzeitig getrocknete Produkt wird thermogravimetrisch untersucht. Bis zu einer Temperatur von etwa  $140^\circ\text{C}$  ist ein Gewichtsverlust von 43 % eingetreten. Bis ca.  $1000^\circ\text{C}$  wird keine weitere wesentliche Gewichtsabnahme beobachtet. Das bei  $120^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt, Na-SKS-1, zeigt folgende elementar-analytische Zusammensetzung: 3,8 % Na, 0,24 % Al, 41,5 % Si und 0,003 % Fe. Es läßt sich daraus ein molares  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 17,9 errechnen. Das Röntgenbeugungsdiagramm des an der Luft getrockneten Natriumsilikats (Na-SKS-1) ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

60

65

	d (10 <sup>-8</sup> CM)	I/I <sub>0</sub>
	20,5	56
	10,0	11
5	7,31	4
	4,99	13
	3,64	22
	3,52	31
10	3,44	100
	3,34	46
	3,21	53
	2,94	16

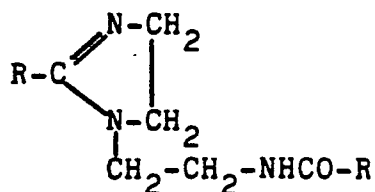
Tabelle 1

15

Zusammensetzung der Weichmachersysteme S 1 bis S 3

Bestandteile	S 1 Gew.-%	S 2 Gew.-%	S 3 Gew.-%
Alkalisilikat SKS-1	60	60	60
Verbindung der Formel R <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	40	-	-
Verbindung der Formel [R-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -NH	-	40	-
Verbindung der Formel	-	-	40

30



35

(R = hydriertes Talgfettalkyl)

40 Diese Weichmachersysteme wurden, zusammen mit den quartären Ammoniumverbindungen wie unten angegeben, in drei verschiedene Waschmitteltypen eingearbeitet. Die quartären Ammoniumverbindungen wurden zuvor an feinverteilte Kieselsäure<sup>®</sup> (Sipernat 50) absorbiert und so in Pulverform überführt. Art und Menge der quartären Ammoniumverbindungen sind aus folgender Tabelle 2 ersichtlich. Die Absorption an der Kieselsäure geschah wie oben beschrieben durch kurzzeitiges Erwärmen der Lösung der quartären

45 Ammoniumverbindung mit der Kieselsäure. Diese pulverförmigen Zubereitungen der quartären Ammoniumverbindungen sollen im folgenden als QAV bezeichnet werden.

Tabelle 2

Zusammensetzung der quartären Ammoniumverbindungen

Bestandteile	QAV 1 Gew.-%	QAV 2 Gew.-%	QAV 3 Gew.-%
Diocetyl-dimethyl- ammoniumchlorid	70	-	-
Trihydroxyethyl-methyl- ammoniummethosulfat	-	70	-
Benzyltrimethyl- ammoniumchlorid	-	-	70
®Sipernat 50	30	30	30

65



**0 163 910**

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

Bestandteile	WAMI 1	2	2	Kontrolle
	S1/QAV 1 Gew.-%	S2/QAV 2 Gew.-%	S3/QAV 3 Gew.-%	
5				
Weichmachersystem (S)	15	15	15	-
Quartäre Ammonium-Verbindung (QAV)	3	3	3	-
SAS	8	-	8	-
10 ABS	-	8	-	8
N (Talgfettalkohol + 11 EO)	2	2	2	2
Seife	2	2	2	2
NaTPP/Na-Al-Silikat 1 : 1	38	38	38	38
Na-Perborat	10	10	10	10
15 Na-Metasilikat	5	5	5	5
Perborataktivator (TAED, TAGU, GPA)	3	3	3	3
Na Magnesiumsilikat	3	3	3	3
CMC	2	2	2	2
Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,3
20 Rest zu 100 % Wasser, Parfüm und sonstige Feststoffe		ad 100 %		

Kontrolle = handelsübliche Waschmittel ohne Weichmachungssysteme

TAED = Tetraacetylenhildiamin

25 TAGU = Tetraacetylglukoluril

GPA = Glucosepentaacetat

Zusammensetzung der Waschmittel (Syntheticwaschmittel) 60°C

Bestandteile	WAMI 4	5	6	Kontrolle
	S1/QAV 3 Gew.-%	S2/QAV 2 Gew.-%	S3/QAV 1 Gew.-%	
30				
Weichmachersystem (S)	12	12	12	-
35 Quartäre Ammonium-Verbindung (QAV)	2	2	2	-
SAS	10	-	10	-
ABS	-	10	-	10
N (Talgfettalkohol + 11 EO)	2	2	2	2
Seife	2	2	2	2
40 Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> /Na-Al-Silikat 1 : 1	32	32	32	32
Na-Pyrophosphat	14	14	14	14
Na-Metasilikat + 4 H <sub>2</sub> O	9	9	9	9
CMC	3	3	3	3
Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,3
45 Rest zu 100 % Natriumsulfat, Feuchtigkeit, Parfüm		ad 100 %		

50

55

60

65

Zusammensetzung der Waschmittel (Feinwaschmittel)

Bestandteile	WAMI 7 S1/QAV 2 Gew.-%	8 S2/QAV 1 Gew.-%	9 S3/QAV 3 Gew.-%	Kontrolle
5				
Weichmachersystem (S)	20	22	18	-
Quartäre Ammonium-Verbindung	4	5	3	-
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> /Na-Al-Silikat 1 : 1	12	12	12	12
10 Na <sub>2</sub> OSiO <sub>2</sub>	4	4	4	4
CMC	3	3	3	3
SAS	15	-	-	-
ABS	-	15	-	15
AOS	-	-	15	-
15 FAAS	10	10	10	10
N(C <sub>9</sub> -C <sub>15</sub> -Alkohol + 5 EO)	5	5	5	5
Rest ad 100 % Natriumsulfat, Feuchtigkeit, Parfüm		ad 100 %		
20	Als Aufheller werden je nach dem Verwendungszweck der Waschmittel Baumwollaufheller, Polyamidaufheller, Polyesteraufheller oder deren Kombination eingesetzt.			
	Die textilweichmachende Wirkung der Waschmittel WAMI 1-9 wurde im Vergleich zu den entsprechenden Kontrollwaschmitteln, die keine Weichmachersysteme enthielten, wie folgt nachgewiesen:			
25	In einer Waschflotte mit jeweils 7,5 g/l der oben beschriebenen Waschmittel mit einem Gehalt des zu prüfenden Textilweichmachers werden in einer Trommelwaschmaschine (AEG Lavamat Regina de Lux) Proben von neuem Baumwollfrotteegewebe bei 60°C mit Ballaststoff (Flottenverhältnis 1 : 5 bis 1 : 8) jeweils dreimal gewaschen. Zur Kontrolle werden 7,5 g/l der oben beschriebenen textilweichmacherfreien Waschmittel verwendet.			
30	Nach jeder Wäsche wird das Gewebe gespült und hängend getrocknet und anschließend im Klimaraum 24 Std. bei 20°C 60 % relative Luftfeuchtigkeit belassen. Die Bestimmung der bei den Waschversuchen erzielten weichmachenden Wirkung erfolgt durch Beurteilung des Griffs unabhängig durch jeweils 7 geübte Personen.			
	Die Griffbeurteilung wird in Griffnoten von 0 bis 100 ausgedrückt, wobei 100 voller und sehr weicher Griff 0 sehr harter Griff bedeuten.			
35	Die Grenzwerte 0 und 100 sind wie folgt festgelegt: Proben von neuem Baumwollfrotteestoff werden 10 mal im Waschautomaten unter Kochwaschbedingungen in Wasser mit einem handelsüblichen Vollwaschmittel behandelt. Nach dem Trocknen wird dem derartig vorgehärteten Gewebe die Griffnote 0 gegeben.			
40	Proben eines neuen Baumwollfrotteestoffgewebes werden entappretiert und mit einer Lösung von Di-stearyl-dimethyl-ammoniumchlorid behandelt (1,5 g Wirksubstanz Weichmacher pro kg Stoff). Dem derartig weichgemachten Gewebe wird die Griffnote 100 gegeben.			

**Tabelle 3**

	Griffnote		
	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch
45			
WAMI 1 (S1/QAV 1)	40	30	40
WAMI 2 (S1/QAV 2)	45	50	40
50 WAMI 3 (S3/QAV 3)	30	40	40
Kontrolle (ohne Weichmachersysteme)	0	0	0

55

**Ergebnis**

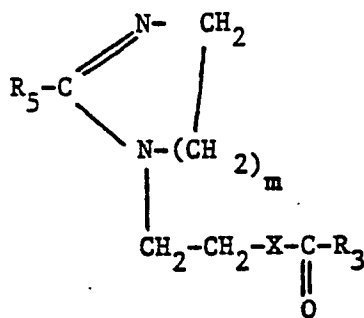
Bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Waschmitteln mit Weichmachersystemen (Beispiel WAMI 1-3) erreicht man eine Griffverbesserung von 30-50 % im Vergleich zum Waschpulver der gleichen Zusammensetzung, aber ohne Weichmachersystem.

65









5

10

15

dans laquelle

$R_5$  représente un groupe alkyle en  $C_6$ - $C_{22}$ , un groupe alcoxyéthyle en  $C_4$ - $C_{22}$  ou un groupe alkyl(en  $C_4$ - $C_{22}$ )phénoxyéthyle,

$n$  est un nombre valant 1 à 12, avantageusement 1 à 3,

$m$  vaut 1 ou 2 et

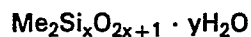
20

$X$  représente NH ou O, et

$R_1$  a le sens précité, et

b) 90 à 10, avantageusement 70 à 30 % en poids d'un silicate alcalin cristallin du groupe des phyllosilicates de formule:

25



dans laquelle

Me représente un ion de métal alcalin ou un proton,

$x$  est un nombre supérieur à 7, valant en particulier de 7,5 à 23 et

30

$y$  est un nombre inférieur à  $7x$ , en particulier inférieur à  $x$ ,

ces silicates alcalins possédant un pouvoir d'échange d'ions de 130 à 400 mmoles de  $\text{Me}^+/100$  g de silicate libre, présentant dans un diagramme de diffraction des rayons X une ou plusieurs réflexions dans le domaine des valeurs de  $d$  allant de  $3,0$  à  $4,0 \times 10^{-8}$  cm, que l'on ne peut attribuer au quartz, à la tridymite ou à la cristobalite, et ayant une teneur totale en MgO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inférieure à 15 % en poids.

35

2. Produits détergents pour lavage contenant des agents d'adoucissage selon la revendication 1, qui contiennent 1 à 5 % en poids des composés d'ammonium quaternaire ainsi que 10 à 15 % en poids du système des agents d'adoucissage consistant en 30 à 70 % en poids d'une amine tertiaire et 70 à 30 % en poids de silicate alcalin cristallin.

40

3. Produits détergents pour lavage contenant des agents adoucissants selon la revendication 1, produits dans lesquels le système des agents d'adoucissage contient un silicate alcalin cristallin répondant à la formule indiquée, dans laquelle Me représente le sodium et  $x$  est un nombre valant 7,5 à 23 et  $y$  est un nombre valant 0 à 25.

45

4. Produits détergents pour lavage contenant des agents d'adoucissage selon la revendication 1, qui contiennent les composés d'ammonium quaternaire sous forme adsorbée dans de l'acide silicique finement divisé.

50

55

60

65