



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 395 170 B**

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1611/85

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C11D 3/37**  
C11D 1/62, 1/66, 1/825, 3/12

(22) Anmeldetag: 29. 5.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1992

(45) Ausgabetag: 12.10.1992

(30) Priorität:

1. 6.1984 US 616468 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-AS2318324 EP-A1- 15024

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY  
10022 NEW YORK N.Y. (US).

(54) ANTISTATISCHES WASCHMITTEL

(57) Antistatische, builderhaltige Waschmittel, die besonders brauchbar zur Entfernung einer Vielzahl schwer entfernbaren alltäglicher Verschmutzungen und Flecken aus verschiedenen Fasermaterialien, wie Baumwolle, Nylon, Polyester und deren Gemischen, sind, enthalten 5 - 30 % eines anionischen Tensids, 5 - 40 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders für das Tensid oder einer Mischung aus dem Polyacetalcarboxylatbuilder und einem Zeolithbuilder und 2 - 10 % einer quaternären Ammoniumverbindung als antistatische kationische Verbindung.

AT 395 170 B

Die Erfindung betrifft Waschmittel, die ein anionisches Tensid oder eine Mischung solcher Tenside, einen Polyacetalcarboxylatbuilder für das Tensid oder die Tenside und ein kationisches Antistatikum enthalten, sowie ein Verfahren zum Waschen von Fasermaterialien, die verschmutzt und/oder befleckt sind, bei dem die Verschmutzung und/oder Flecken entfernt werden und statisches Haften der Materialien aneinander verhindert wird.

Während früher Seife das allgemein verwendete Reinigungsmittel war, basieren heute fast alle Haushaltswaschmittel auf einem oder mehreren synthetischen organischen Tensiden. Von diesen Tensiden sind die anionischen und nichtionischen Tenside die wirksamsten und die anionischen Tenside die am meisten verwendeten. Ampholytische oder amphotere und kationische Tenside können auch verwendet werden. Kationische Verbindungen, die Reinigungsaktivität besitzen, sind häufig auch germicid und wirken als antistatische Mittel (Antistatikum), was besonders wichtig ist, da sie das statische Aneinanderhaften der gewaschenen Stücke aus synthetischen organischen Polymeren, z. B. Nylon, Polyester und Acrylen, vermindern. Die kationischen Verbindungen haben auch gewebeweichmachende Eigenschaften. Ein Nachteil der kationischen Tenside ist jedoch ihre Reaktivität gegenüber anionischen Materialien, wie anionischen Tensiden, was eine ernsthafte Abnahme der Reinigungswirkung verursachen kann. In den vergangenen Jahren wurden kationische Tenside, wie quaternäre Ammoniumhalogenide, in Waschmitteln verwendet, um den gewaschenen Materialien oder der Wäsche aus synthetischen, organischen, polymeren Kunststoffen Gewebeweichmachereigenschaften zu verleihen, ohne die Reinigungswirkungen der Waschmittel ernstlich nachteilig zu beeinflussen. Kürzlich wurden auch Polyacetalcarboxylatbuilder in Waschmitteln zum Ersatz von Polyphosphatbuildern eingesetzt, weil sie keinen Phosphor enthalten, und daher nicht zu erwarten ist, daß sie die Eutrophierung der inländischen Gewässer fördern. Ein weiterer Vorzug dieser Builder ist ihre leichte Abbaubarkeit in normal saurem Abwasser.

Obwohl die Hauptbestandteile der erfindungsgemäßen Waschmittel in anderen Waschmitteln eingesetzt worden sind, sind die erfindungsgemäßen Waschmittel neu, nicht naheliegend und vorteilhaft und besitzen unvorhersehbar gute Eigenschaften hinsichtlich der Entfernung von Schmutz und Flecken.

Aufgabe der Erfindung ist es, Waschmittel und insbesondere nicht phosphathaltige Waschmittel zu schaffen, die eine deutlich verbesserte Fähigkeit zur Entfernung verschiedener Verschmutzungen und Flecken aus synthetischen Textilmaterialien besitzen und in erhöhtem Maß diesen Materialien antistatische und Gewebeweichmachereigenschaften beim üblichen Waschen in der Maschine verleihen, wobei die antistatischen Eigenschaften verhindern, daß die gewaschenen Materialien nach dem automatischen Wäschetrocknen aneinander haften.

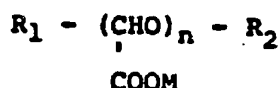
Die Aufgabe wird durch ein antistatisches Waschmittel gelöst, das 5 - 30 % eines anionischen Tensids, 5 - 40 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders für das Tensid oder einer Mischung aus dem Polyacetalcarboxylatbuilder und einem Zeolithbuilder und 2 - 10 % einer quaternären Ammoniumverbindung als antistatische kationische Verbindung enthält. Vorzugsweise enthalten die Waschmittel 5 - 30 % Natriumlinearhöheralkylbenzolsulfonat, in dem der höhere Alkylrest 12 - 14 Kohlenstoffatome aufweist, 5 - 40 % Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 10 000 oder eine Mischung dieses Builders und eines Zeolith A-Builders, 2 - 10 % Distearylmethylammoniumchlorid, 2 - 20 % Feuchtigkeit und als Rest Füllstoff(e) und/oder andere Builder und/oder andere Hilfstoff(e). Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Entfernung verschiedener Verschmutzungen und Flecken aus Fasermaterialien, insbesondere aus Zelluloseacetat, bei dem man die verschmutzten und befleckten Fasermaterialien in Waschwasser wäscht, das ein Waschmittel enthält, welches 5 - 30 % eines anionischen Tensids, 5 - 40 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders oder einer Mischung aus dem Polyacetalcarboxylatbuilder und einem Zeolithbuilder und 2 - 10 % einer quaternären Ammoniumverbindung als antistatische kationische Verbindung enthält. Die Konzentration des Waschmittels in dem Waschwasser liegt im Bereich von 0,05 - 0,5 %.

Die anionischen Tenside sind normalerweise sulfatierte und/oder sulfonierte lipophile Materialien mit einer Alkylkette aus 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 und am meisten bevorzugt 12 bis 16, Kohlenstoffatomen. Zwar können verschiedene wasserlösliche, salzbildende Kationen verwendet werden, um die erwünschten löslichen sulfatierten und sulfonierten Tenside zu bilden, einschließlich Ammonium und niederem Alkanolamin (wie Triethanolamin) und Magnesium, aber gewöhnlich wird ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, verwendet, und besonders bevorzugt als Kation ist das Natriumion. Unter den verschiedenen erfindungsgemäß besonders geeigneten anionischen Tensiden werden die linearen höheren Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 18, vorzugsweise 12 bis 16 und am meisten bevorzugt etwa 12 bis 14, Kohlenstoffatomen, die die Alkylkette bilden, als am besten geeignet betrachtet. Unter anderem auch brauchbar sind die Monoglyceridsulfate, höhere Fettalkoholsulfate, sulfatierte polyethoxylierte höhere Alkanole, bei denen die Alkanole synthetisch oder natürlich sein können und die 3 bis 20 oder 30 Ethoxygruppen je Molekül enthalten, Paraffinsulfonate und Olefinsulfonate; in allen diesen Verbindungen weist die vorhandene Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Einige der Alkylgruppen können schwach verzweigt sein, aber sie sollen dennoch eine Kohlenstoffkettenlänge innerhalb des angegebenen Bereichs aufweisen.

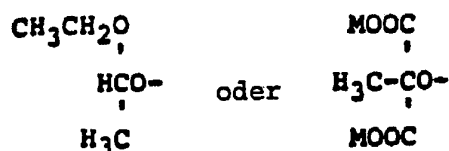
Als kationische Antistatika werden vorzugsweise Di-höheralkyl-di-niederalkylammoniumhalogenide, bei denen die höheren Alkylreste 10 - 18, vorzugsweise 10 - 16 Kohlenstoffatome und die niederen Alkylreste 1 - 3, vorzugs-

weise 1 Kohlenstoffatom(e) aufweisen und die Halogene Chlor oder Brom sind, verwendet. Als solche Materialien können unter anderem Distearyl dimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid (wobei der Alkylrest tierischen Fetten entstammt) und Ditalgdimethylammoniumbromid mit hydrierten Talgresten genannt werden. Außerdem können nichtionische und amphotere Tenside neben dem anionischen Tensid und der quaternären Ammoniumverbindung vorhanden sein, und zwar üblicherweise in geringerer Menge als das anionische Tensid und üblicherweise auch in geringerer Menge als die vorhandene quaternäre Ammoniumverbindung.

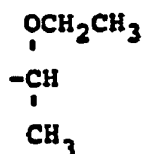
Das Polyacetalcarboxylat kann dasjenige sein, das in der US-PS 4 144 226 beschrieben ist, und es kann nach dem dort genannten Verfahren hergestellt sein. Ein typisches Produkt hat die Formel



in der M aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetall, Ammonium, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Tetraalkylammoniumgruppen und Alkanolaminygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ihren Alkylresten ausgewählt ist, n durchschnittlich mindestens 4 beträgt und  $R_1$  und  $R_2$  chemisch stabile Gruppen sind, die das Polymer gegen rasche Depolymerisierung in alkalischer Lösung stabilisieren. Vorzugsweise ist das Polyacetalcarboxylat derart, daß M ein Alkalimetallion, z. B. ein Natriumion, n 20 bis 200,  $R_1$



oder deren Mischung,  $R_2$



ist und n durchschnittlich 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80, beträgt. Die gewichtsmäßig berechneten durchschnittlichen Molekulargewichte der Polymere liegen normalerweise im Bereich von 2000 bis 20000, vorzugsweise 3500 bis 10000 und am meisten bevorzugt 5000 bis 9000, z. B. bei etwa 8000.

Zwar wurden die bevorzugten Polyacetalcarboxylate beschrieben, aber es wird darauf hingewiesen, daß sie ganz oder teilweise durch andere solche Polyacetalcarboxylate oder verwandte organische Buildersalze ersetzt werden können, die in einer Reihe von Monsanto-Patenten für solche Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Waschmittel, in denen sie verwendet werden, beschrieben sind. Auch die Kettenendgruppen, die in den zitierten Monsanto-Patenten, insbesondere in der US-PS 4 144 226 beschrieben sind, können verwendet werden mit der Maßgabe, daß sie die erwünschten Stabilisierungseigenschaften aufweisen, die erlauben, daß die genannten Builder in sauren Medien depolymerisiert werden, die den biologischen Abbau derselben in Abwässern erleichtern, aber ihre Stabilität in alkalischen Medien wie Waschlösungen behalten.

Die Zeolithkomponente hat normalerweise die Formel  $(Na_2O)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot (SiO_2)_z \cdot w H_2O$ , in der x 1, y 0,8 bis 1,2, vorzugsweise etwa 1, z 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2, und w 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6, ist. Diese Zeolithe sind Kationenaustauscher und haben eine Austauschkapazität für Calciumionen von etwa 200 bis 400 oder mehr Milligrammäquivalenten Calciumcarbonathärte je g. Sie sind vorzugsweise hydratisiert in einem Ausmaß von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, z. B. etwa 20 %, Feuchtigkeit. Zeolith A ist bevorzugt (X und Y sind auch brauchbar), und von diesem Zeolithtyp ist 4 A am meisten bevorzugt. Die Teilchengrößen des Zeoliths bzw. der Zeolithe betragen gewöhnlich 0,149 bis 0,037 mm lichter Maschenweite und vorzugsweise 0,105 oder 0,074 bis 0,044 mm lichter Maschenweite, aber die Grenzwerte sind Submikrogrößen. Die verschiedenen

Zeolithe sind ausführlich in dem Buch Zeolite Molecular Sieves von Donald W. Breck, John Wiley & Sons, insbesondere auf den Seiten 747 bis 749, beschrieben.

In den erfindungsgemäßen Waschmitteln können auch andere Builder als das Polyacetalcarboxylat vorhanden sein, aber das ist nicht notwendig. Oft ist es erwünscht, die Anwesenheit von Phosphor in dem Waschmittel zu vermeiden; daher werden die Polyphosphate, die während vieler Jahre die Builder der Wahl für Waschmittel waren (insbesondere Pentanatriumtripolyphosphat), vorzugsweise aus den erfindungsgemäßen Formulierungen weggelassen. Dennoch können sie in einigen Fällen vorhanden sein, falls sie bei relativ kleinen Mengen gehalten werden, z. B. bis zu 5 oder 10 %. Andere Builder als die Polyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat und Tetranatriumpyrophosphat, können den erfindungsgemäßen Waschmitteln einverleibt werden, um die Builderwirkung der Polyacetalcarboxylate zu unterstützen, und zu diesen gehören Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsesquicarbonat, Natriumsilikat, Zeolithe, z. B. Zeolith A, Nitrilotriessigsäure (NTA), Natriumzitat, Natriumgluconat, Borax, andere Borate und andere bekannte Builder. Füllstoffe, wie Natriumsulfat und Natriumchlorid, können vorhanden sein, um das Volumen des Produkts zu erhöhen, wenn dies als wünschenswert erachtet wird. Als Builder werden die Zeolithe für besonders wirksam in diesen Waschmitteln gehalten, wie zuvor gesagt wurde, und als Füllstoff wird gewöhnlich Natriumsulfat bevorzugt.

Zu den verschiedenen verwendbaren Hilfsstoffen gehören Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, Parfums, Enzyme, Stabilisatoren, Aktivatoren, Fluoreszenzaufheller, Puffer, Fungizide, Germizide und Fließförderungsmittel. Zu den Hilfsstoffen, Buildern und Füllstoffen gehören auch, falls sie nicht in anderen Klassen genannt sind, verschiedene zusätzliche Komponenten oder Verunreinigungen, die in den anderen Bestandteilen vorhanden sind. Z. B. ist es bekannt, daß Natriumcarbonat und Wasser oft zusammen mit Polyacetalcarboxylat in Builder U vorhanden sind, dem Produkt, daß die erfindungsgemäße Quelle für Polyacetalcarboxylat ist.

Gewöhnlich ist Feuchtigkeit in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vorhanden, entweder als freie Feuchtigkeit oder in einem oder mehreren Hydraten. Zwar ist Feuchtigkeit kein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Waschmittel, aber normalerweise ist sie aufgrund der Verwendung von Wasser bei der Herstellung vorhanden, und sie kann helfen, die Bestandteile des Waschmittels zu solubilisieren und sie aneinander zu binden.

Die im folgenden angegebenen Mengen der Bestandteile für die erfindungsgemäßen Waschmittel beziehen sich auf teilchenförmige Produkte, die gewöhnlich Teilchengrößen im Bereich von ca. 2,5 oder 2,00 bis 0,149 oder 0,105 mm lichter Maschenweite haben. Diese Mengen sind jedoch auch auf andere feste Formen anzuwenden, wie Stangen oder Stücke, feiner zerteilte oder gröbere Pulver, Granulate und Agglomerate. Sie können auch auf flüssige Zubereitungen angewendet werden. Wegen ihrer relativ geringen Stabilität (aufgrund von Wechselwirkung zwischen anionischen und kationischen Bestandteilen) sollten die wäßrigen flüssigen Zubereitungen jedoch relativ bald nach der Herstellung verwendet werden. Zwar können die Verhältnisse zwischen Paaren von Bestandteilen mit Ausnahme von Wasser in den flüssigen und pastenförmigen Zubereitungen etwa gleich wie in den Feststoffen sein, aber die flüssigen Produkte sind oft stärker verdünnt, so daß die Menge an Wasser oder einem anderen Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln viel größer sein kann. Erfindungsgemäß können die Bestandteile auch direkt zu dem Waschwasser gegeben werden; diesen Fall kann man so betrachten, daß das Waschmittel das Waschwasser ist, das die verschiedenen aktiven und anderen Bestandteile enthält.

In den erfindungsgemäßen festen Waschmitteln beträgt die Gesamtmenge an vorhandenem Tensid normalerweise 5 bis 30 %, insbesondere 10 bis 25 % und am meisten bevorzugt 13 bis 23 %, z. B. etwa 19 %. Das Tensid ist normalerweise ein anionisches Tensid, und von diesen sind die höheren Alkylbenzolsulfonate bevorzugt, z. B. Natriumlineartridecylbenzolsulfonat. Diese können jedoch neben anderen anionischen Tensiden vorhanden sein, oder sie können ganz oder zum Teil durch eines oder mehrere dieser anderen anionischen Tenside ersetzt sein. Die Menge an Polyacetalcarboxylatbuilder liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 40 %, insbesondere 15 bis 30 % und am meisten bevorzugt 17 bis 23 %, z. B. bei etwa 19 %, wenn dieses der einzige vorhandene Builder ist oder wenn bis zu 50 % andere Builder als Zeolith auch vorhanden sind. Wenn Zeolith vorhanden ist, dann bildet die Summe aus Polyacetalcarboxylat und Zeolith die oben für das Polyacetalcarboxylat allein angegebenen Mengen, und falls Zeolith vorhanden ist, macht das Polyacetalcarboxylat mindestens 5 % des Waschmittels aus. Außerdem liegt das Verhältnis von Polyacetalcarboxylat zu Zeolith im Bereich von 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 2:3 bis 2:1 und am meisten bevorzugt etwa 3:4 bis 7:4, z. B. etwa 1:1 bis 3:2.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind besonders wirksam zur Verminderung elektrischer Ladungen (und konsequenterweise statischer Haftung) bei Acetatmaterialien, aber sie sind auch wirksam bei anderen Typen synthetischer Gewebe, wie Acrylen und Polyestern. Die Menge an kationischem Antistatikum liegt gewöhnlich im Bereich von 2 bis 10 %, vorzugsweise 3 bis 8 % und insbesondere 4 bis 6 %, z. B. bei etwa 4 oder 5 %. Der Prozentsatz an Feuchtigkeit ist normalerweise 2 bis 20 %, vorzugsweise 3 bis 15 % und insbesondere 5 bis 12 %, z. B. etwa 6 oder 8 %. Diese Prozentsätze umfassen die Feuchtigkeit in Hydratform, die beim Erwärmen während 2 Stunden auf 105 °C freigesetzt wird (Standardverfahren zur Feuchtigkeitsanalyse). Die Mengen der anderen Komponenten, wie Füllstoffe, sind normalerweise auf nicht mehr als 50 % beschränkt und liegen oft im Bereich von 5 bis 35 %. In

gleicher Weise sind die Gehalte an den anderen Nichtphosphatbuildern als Polyacetalcarboxylat beschränkt, im allgemeinen auf weniger als 40 %, wie 3 bis 30 % oder 5 bis 25 %, aber diese zusätzlichen Builder sind nicht erforderlich. Jedoch ist die Anwesenheit anderer Builder und Füllstoffe auch häufig erwünscht. So ist Natriumcarbonat ein bevorzugter Nichtphosphatbuilder, sowie Natriumsilikat. Bevorzugte Silikate sind Dinatriumsalze, in denen das  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:1,6 bis 1:3,0, vorzugsweise 1:2,0 bis 1:2,6, z. B. bei 1:2,4, liegt. Die Mengen an gegebenenfalls vorhandenem Carbonat und Silikat können 3 bis 25 %, vorzugsweise 8 bis 18 % und insbesondere 10 bis 15 % bzw. 2 bis 15 %, vorzugsweise 5 bis 10 % und insbesondere 6 bis 19 %, betragen. Die Menge an gegebenenfalls vorhandenem Füllstoff beträgt gewöhnlich 5 bis 35 %, vorzugsweise 20 bis 35 % und insbesondere 22 bis 30 %.

Der gesamte Hilfsstoffgehalt übersteigt gewöhnlich 10 % oder 20 % nicht und beträgt vorzugsweise weniger als 5 %, wobei die einzelnen Gehalte der üblichen Hilfsstoffe im allgemeinen nicht 3 % oder 5 % übersteigen und häufig vorzugsweise weniger als 1 oder 2 % betragen. Z. B. ist Natriumcarboxymethylzellulose, die ein erwünschtes Mittel gegen Neuablagerung ist, gewöhnlich in einer Menge im Bereich von 0,3 bis 3 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %, z. B. 1 %, des Waschmittels gegebenenfalls vorhanden.

Bei den bevorzugten Formen der Erfindung, den teilchenförmigen festen Waschmitteln mit den zuvor beschriebenen Teilchengrößen, ist es oft bevorzugt, so viel wie möglich der Formulierung sprühzutrocknen, so daß im wesentlichen einheitlich geformte kugelförmige Teilchen erhalten werden. Da das kationische Antistatikum mit den anionischen Materialien, wie dem anionischen Tensid, reagieren kann, wird es normalerweise nachträglich zu dem Rest des Waschmittels gegeben. Um eine Entmischung während des Transportes oder der Lagerung des Endproduktes zu verhindern, ist es erwünscht, daß alle nachträglich zugegebenen Komponenten, wie die kationische Verbindung, das Polyacetalcarboxylat und das Enzym in Gestalt, Teilchengröße und Gesamtdichte dem Rest des Waschmittels ähnlich sind. Jedoch selbst dann, wenn dies nicht der Fall ist, und wenn die nachträglich zugegebenen Materialien in fein zerkleinerter Form vorliegen, wie in Teilchengrößen im Bereich von 0,090 bis 0,044 mm lichter Maschenweite und mit höherer Gesamtdichte, können sie nachträglich zu sprühgetrockneten Kügelchen oder anderen Teilchen des Basiswaschmittels zugegeben werden, die eine größere Teilchengröße haben, und häufig werden sie auf diesen Teilchen haften, um ein geeignetes Produkt mit Größen im Bereich von 2,00 bis 0,149 mm lichter Maschenweite zu bilden. Das Polyacetalcarboxylat kann manchmal mit dem Waschmittel sprühgetrocknet werden, vorausgesetzt, daß Sorgfalt angewandt wird, um seine Zersetzung durch Wärme zu verhindern. Bei einem alternativen Herstellungsverfahren werden die verschiedenen Bestandteile in fein zerkleinerter Form einfach miteinander vermischt. Auch wenn die anfängliche Teilchengröße der verschiedenen Komponenten oder einiger von ihnen geringer als erwünscht ist, wie im Bereich von 0,105 bis 0,044 mm lichter Maschenweite, können deren Teilchen zu der gewünschten Größe agglomeriert werden, einerseits mit Hilfe von Agglomerierungsmitteln, wie einer verdünnten wäßrigen Lösung von Natriumsilikat, und andererseits nur mit Wasser, um bei der Agglomerierung zu helfen.

Das anionische Tensid oder die Mischung der Tenside, die das primäre Detergens der angestrebten Waschmittel bilden, können sprühgetrocknet werden mit Füllstoffen, wie Natriumsulfat, Buildern, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Borax und Natriumsilikat, und Hilfsstoffen, wie Fluoreszenzaufheller, Pigmenten und Farbstoffen, und zwar auf die normale Weise unter Verwendung eines konventionellen Gegenstrom- oder Mitstromtrocknungsturms, in den die trockene Luft bei 200 bis 600 °C eintritt (vorzugsweise bei 150 bis 300 oder 350 °C, wenn Polyacetalcarboxylat vorhanden ist). Dann können das Polyacetalcarboxylat und Antistatikum zugemischt werden, und zwar in beliebiger Reihenfolge oder gemeinsam, oder das Antistatikum und das Polyacetalcarboxylat können vorgemischt und dann mit den sprühgetrockneten Kügelchen vermischt werden. Wenn eine relativ kleine Menge an nichtionischem Tensid neben dem anionischen Tensid vorhanden sein soll, dann kann sie mit dem anionischen Tensid, den Füllstoffen usw. sprühgetrocknet werden, und die anderen stabilen Materialien, die anwesend sein sollen, können auch der Crutcher Mischung einverleibt werden und dann mit dem anionischen Tensid sprühgetrocknet werden. Wenn jedoch mehr als etwa 4 bis 5 % (manchmal mehr als 2 %) an nichtionischem Tensid in der Formulierung vorhanden sind, dann wird die zusätzliche Menge gewöhnlich nachträglich zugegeben, etwa durch Aufsprühen auf fallende Tensidkugelteilchen. Dann können das Polyacetalcarboxylat und das Antistatikum nachträglich zugegeben werden. In einigen Fällen kann das Polyacetalcarboxylat in dem nichtionischen Tensid, das erwärmt wird, so daß es im flüssigen Zustand ist (oder das in einem Lösungsmittel gelöst sein kann), dispergiert und/oder gelöst werden, und die Kombination aus nichtionischem Tensid und Polyacetalcarboxylat kann auf die Tensidkügelchen oder Basiskügelchen aufgesprüht werden, gefolgt von Zugabe des kationischen Antistatikums. Es ist erwünscht, daß das hergestellte teilchenförmige Material Teilchengrößen im Bereich von 2,5 bis 0,125 oder 2,00 bis 0,149 mm lichter Maschenweite aufweist, und das Herstellungsverfahren ist dementsprechend ausgelegt. Es kann jedoch gesiebt werden, um Teilchen mit Unter- oder Übergröße zu entfernen, die wieder aufgearbeitet, gemahlen, agglomeriert und auf andere Weise zu den gewünschten Größen (manchmal 2,5 bis 0,177 mm Maschenweite) verarbeitet werden können.

Zur Verarbeitung der erfindungsgemäßen Produkte zu Stangen-, Stück- oder Brikettform können die Massen auf

bekannte Weisen extrudiert, gepreßt oder geformt werden. Um sie zu flüssigen Zubereitungen umzuwandeln, können die Bestandteile in flüssigen Medien, wie Wasser und/oder anderen geeigneten Lösungsmitteln, wie Ethanol, Glycerin und Isopropanol, aufgelöst und/oder dispergiert werden.

Um das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Schmutz und Flecken auszuführen, bei dem die Wäschestücke nicht haftend und sauber (und auch weich) erhalten werden, kann eines der beschriebenen Waschmittel zu dem Waschwasser gegeben werden, oder die verschiedenen Bestandteile können zugegeben werden. Normalerweise liegt die Konzentration der verwendeten Waschmittel im Bereich von 0,05 oder 0,1 bis 0,4 oder 0,5 %, vorzugsweise 0,1 bis 0,35 % und insbesondere 0,15 bis 0,25 oder bei 0,35 %. Höhere Konzentrationen, wie 0,25 bis 0,45 % oder mehr (und weniger Waschwasser), werden häufig beim Maschinenwaschen gemäß europäischer Praxis verwendet, gemäß der normalerweise Waschwasser mit höherer Temperatur verwendet wird. Bei amerikanischer Praxis werden niedrigere Konzentrationen, wie 0,05 bis 0,25 %, häufig vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,2 %, der Waschmittel verwendet. Gewöhnlich liegt die Waschttemperatur in Amerika im Bereich von 10 bis 55 °C, vorzugsweise 35 bis 55 °C, verglichen mit 60 bis 99 °C, häufig 70 bis 90 oder 95 °C, in Europa. Es ist jedoch anzunehmen, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel zur Entfernung von Schmutz und Flecken aus Wäsche verschiedener Macharten und Materialien geeignet sind und daß die Wäsche statikfrei und weich erhalten wird, unabhängig von dem verwendeten Waschverfahren.

Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung wird genügend von dem erfindungsgemäßen Waschmittel zu dem Waschwasser in einer konventionellen Haushaltswaschmaschine (kommerzielle Maschinen können auch verwendet werden) in der gewünschten Menge innerhalb der angegebenen Bereiche, z. B. 0,2 % (130 g je 65 l Waschwasser) zu dem Waschwasser normaler Waschttemperatur, z. B. 49 °C, und normaler Härte (etwa 50 bis 250 oder 300 ppm als Calciumcarbonat) gegeben. Die Wäsche wird dann zugegeben, wobei das normalerweise eingefüllte Gewicht 2,7 bis 4,5 kg, z. B. 3,6 kg, ist. Das Waschen der Wäsche wird in einem normalen Zyklus während einer Zeitspanne von 2 Minuten bis 30 Minuten, etwa 5 bis 20 Minuten, je nach Wunsch, gewöhnlich in Abhängigkeit von der Verschmutzung der Wäsche, bewirkt. Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Waschmittel ungefähr dieselben Fähigkeiten zur Entfernung von Schmutz und Flecken in relativ weichem und mittelhartem Wasser von etwa 50 bis 150 ppm Härte auf, aber sie sind merklich besser bei höheren Härten (250 ppm) als Vergleichswaschmittel, in denen das Polyacetalcarboxylat durch eine entsprechende (oder sogar größere) Menge Natriumtripolyphosphat ersetzt ist. Frotteehandtücher, die entweder mit einem erfindungsgemäßen oder mit einem Kontrollwaschmittel (das erfindungsgemäße Waschmittel enthielt Polyacetalcarboxylat und Zeolith und im Kontrollwaschmittel waren diese durch die gleiche Gewichtsmenge Natriumtripolyphosphat ersetzt) gewaschen wurden, schienen in etwa dieselbe Weichheit und statische Gesamtladung zu haben. Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind den Vergleichswaschmitteln jedoch merklich überlegen bei der Verminderung der statischen Aufladung (und der Verminderung der Haftung der Gewebe) von Acetatgeweben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich in den Beispielen, dem Rest der Beschreibung und den Ansprüchen alle Teile auf das Gewicht und alle Temperaturen auf °C.

#### Beispiel 1

##### Bestandteile

##### Prozent

|                                                                                                                                                         |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Natriumlineartridecylbenzolsulfonat                                                                                                                     | 19,0        |
| Builder U (79,7 % Natriumpolyacetalcarboxylat, erhältlich von Monsanto Co. [Lot Nr. 2538422, gewichtsmäßiges durchschnittliches Molekulargewicht 8034]) | 23,8        |
| Natriumcarbonat (wasserfrei)                                                                                                                            | 12,4        |
| Natriumsilikat ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$ )                                                                                           | 7,6         |
| Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$ )                                                                                            | 26,7        |
| Wasser                                                                                                                                                  | 5,7         |
| Distearyldimethylammoniumchlorid (Arosurf TA-100, etwa 90 % aktiv, erhältlich von Sherex Chemical Company)                                              | 4,8         |
|                                                                                                                                                         | <hr/> 100,0 |

Ein teilchenförmiges Tensid in sprühgetrockneter Kügelchenform wird aus allen obigen Bestandteilen mit Ausnahme der kationischen Verbindung hergestellt, indem man eine wäßrige Cruttermischung (55 % Feststoffkonzentration) aus den aufgezählten Bestandteilen bei einer Temperatur von etwa 55 °C bereitet und diese Cruttermischung sprühtrocknet. Der verwendete Sprühturm ist ein Gegenstromturm, der unter milden Bedingungen mit trocknender Luft bei etwa 300 °C Einlaßtemperatur und mit weiteren Vorkehrungen betrieben wird, die ein Verkohlen der Kügelchen und eine Zersetzung des Natriumpolyacetalcarboxylats verhindern (durch Verhinderung von Ansammlungen an den Turmwänden, Verwendung von kühlender Luft und kontrolliertes Sprühen, um die Berührung des Spray's mit den Turmwänden zu vermeiden). Das erhaltene Produkt wies Teilchengrößen im Bereich von 2,00 bis 0,149 mm lichter Maschenweite, eine Gesamtdichte von etwa 0,3 g/ml und einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 % auf. Mit 20 Teilen des so hergestellten Waschmittels wurde ein Teil des beschriebenen Produkts von Sherex Chemical Co. vermischt. Es ist erwünscht, daß dieses Produkt eine Teilchengröße aufweist, die ähnlich derjenigen des Basiswaschmittels ist, aber selbst wenn es feiner pulverisiert ist, mit Teilchengrößen im Bereich von 0,149 bis 0,044 mm lichter Maschenweite, wird das Antistatikum gut in dem Waschmittel verteilt und haftet auf dessen Teilchen unter Bildung eines Produkts, das immer noch im Größenbereich von 2,00 bis 0,149 mm lichter Maschenweite liegt und das noch eine Gesamtdichte von etwa 0,3 g/ml aufweist. Das hergestellte Produkt wurde auf Schmutz- und Fleckentfernung unter Verwendung einer Tergotometerlabortypstwaschmaschine getestet, in der Standardlappen aus verschiedenen Materialien, die auf Standardweise verschmutzt und befleckt waren, in Waschwasser bei einer Konzentration von 0,21 % der Waschmittel und einer Wascht Temperatur von 49 °C während einer Waschperiode von 10 Minuten mit einer Trommeldrehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute gewaschen wurden. Die Härte des verwendeten Wassers war Calcium- und Magnesiumhärte im Verhältnis Ca:Mg von 3:2, und zwar waren die Härten 50, 150 und 250 ppm. Reflexionsmessungen der gewaschenen und getrockneten Lappen wurden durchgeführt, und es wurden Indizes berechnet, die die gewichteten Summen der Reflexionen wiedergeben; aus der Erfahrung ist bekannt, daß diese Indizes die Fähigkeit zur Entfernung von Schmutz und Flecken eines getesteten Waschmittels wiedergeben (je höher der Index, um so besser die Reinigungswirkung). Bei 50, 150 und 250 ppm Härte lieferte das zuvor beschriebene Produkt dieses Beispiels Indizes von 256, 242 bzw. 234. Wenn das gleiche Waschmittel mit Natriumtripolyphosphat anstelle des Builders U in der Formulierung hergestellt wurde (was ein Produkt mit einem höheren Gehalt an aktivem Builder im Vergleich zu experimentellen Formulierungen ergibt), dann waren die Indizes 254, 240 bzw. 222. Man sieht also, daß die Reinigungs- und Fleckentfernungswirksamkeit in hartem Wasser (250 ppm Härte) des erfindungsgemäßen Waschmittels derjenigen des Vergleichswaschmittels überlegen ist, welcher Pentanatriumtripolyphosphat einverleibt ist, der erfolgreichste bekannte handelsübliche Builder, und das ist selbst dann der Fall, wenn mehr Polyphosphat im Vergleichswaschmittel verwendet wird.

### Beispiel 2

Wenn in der Formulierung des Beispiels 1 die Hälfte des Builders U durch Zeolith 4A (20%iges Hydrat) ersetzt wurde, welches der Cruttermischung als fein zerkleinertes Pulver mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 0,044 mm lichter Maschenweite zugesetzt wurde, und wenn das quaternäre Ammoniumhalogenid mit den sprühgetrockneten Kügelchen auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise vermischt wurde, dann hatte das erhaltene antistatische Waschmittel im wesentlichen dieselben Reinigungseigenschaften (gemessen mit demselben Schmutz- und Fleckentfernungsindex) wie eine Vergleichszusammensetzung auf Basis von Natriumtripolyphosphatbuilder anstelle von Builder U und Zeolith. Beim Test auf statische Aufladung, der das Haften der gewaschenen Materialien wiedergibt, wurden im wesentlichen dieselben Verbesserungsergebnisse für das erfindungsgemäße Produkt, das Builder U und Zeolith enthielt, erhalten, wie sie für die Vergleichswaschmittel erhalten wurden, und zwar im Vergleich zu Waschmitteln, die nicht die kationische Verbindung enthielten. Eine Überlegenheit hinsichtlich Verminderung der statischen Aufladung von Acetatgeweben wurde bei der experimentellen Formulierung verglichen mit einem Vergleichswaschmittel festgestellt, die Dinatriumpolyphosphatbuilder und die erwähnte kationische Verbindung (aber keinen Builder U und Zeolith) enthielt. Nach dem Waschen mit den zu vergleichenden Waschmitteln und Trocknen in einem automatischen Wäschetrockner hatte der Acetatlappen eine statische Aufladung von 5,5 kV nach dem Waschen mit dem Vergleichswaschmittel, und von 1,6 kV nach dem Waschen mit dem erfindungsgemäßen experimentellen Produkt und Trocknen. Beim Test auf Weichmacheigenschaften verhielten sich das genannte Vergleichswaschmittel und das genannte experimentelle Waschmittel etwa gleich, und zwar bei einem Test, bei dem 6 Prüfer mehrere Frottehandtücher, die mit dem einen oder dem anderen Waschmittel gewaschen waren, vom weichsten bis zum härtesten beurteilten. Die Testverbindungen waren dieselben wie die für die Reinigungswirkung oben beschriebenen mit dem Unterschied, daß leichte Wäschefüllungen verwendet wurden (etwa 0,5 kg Füllmenge auf 65 l Waschwasser) und daß die Konzentration des Waschmittels auf 0,15 % (100 g in 65 l Waschwasser) erniedrigt war.

Bei einer weiteren Änderung dieses Beispiels wurden die Mengen an Builder U und Zeolith auf 3:2 geändert. Die erhaltenen Schmutz- und Fleckentfernungsindizes waren im wesentlichen dieselben wie die für das Vergleichswaschmittel, in der statt dessen der Polyphosphatbuilder vorhanden war.

Aus den obigen Experimenten ist ersichtlich, daß die experimentellen Waschmittel dieser Beispiele hinsichtlich der wichtigen Schmutz- und Fleckentfernung, der Verminderung statischer Aufladung und Weichmacheigenschaften verglichen mit einem Vergleichswaschmittel, in dem Natriumtripolyphosphat anstelle von Builder U oder anstelle einer Mischung aus Builder U und Zeolith verwendet wurde, gleich oder besser waren.

Es ist anzunehmen, daß solche Resultate auch erhältlich sind, wenn die experimentelle Formulierung abgewandelt wird und/oder wenn Änderungen bei der Herstellung und/oder den Waschverfahren vorgenommen werden. Das erwähnte Antistatikum kann durch andere derartige Materialien, wie Ditalgdimethylammoniumchlorid mit hydrierten Talgresten, die entsprechenden quaternären Ammoniumbromide und andere bekannte antistatische Mittel, ersetzt werden. In gleicher Weise sind erfindungsgemäß befriedigende Produkte auch erhältlich, wenn das Natriumtridecylbenzolsulfonat durch andere wasserlösliche höhere Alkylbenzolsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat oder Mischungen von Natriumlineartridecylbenzolsulfonat und Natriumlaurylsulfat (zu gleichen Teilen), oder andere anionische Tenside ersetzt wird. Das besondere Natriumpolyacetalcarboxylat kann durch andere derartige Verbindungen mit abweichenden Molekulargewichten ersetzt werden, z. B. durch das mit einem Molekulargewicht von 5250 (Monsanto Lot Nr. 2547321) oder durch andere derartige Verbindungen innerhalb der angegebenen Molekulargewichtsbereiche und mit den beschriebenen Endgruppen; brauchbare antistatische Waschmittel werden so erhalten. Die Builder, Füllstoffe und Hilfsstoffe können geändert werden, wie es in der Beschreibung beschrieben ist. Z. B. kann der Zeolith 4 A durch andere Zeolithe A oder durch Zeolithe X und/oder Y ersetzt werden. Weiterhin können die Mengen der verschiedenen Bestandteile geändert werden, gewöhnlich um  $\pm 10$  oder  $\pm 25$  %, ohne die erfindungsgemäßen Vorteile zu verlieren, solange die Mengen innerhalb der zuvor beschriebenen Bereiche bleiben.

Bei Abwandlungen des Herstellungsverfahrens werden die beschriebenen Waschmittel hergestellt, indem man das Builder U-Pulver in Teilchen von der Größe der sprühtrockneten Kügelchen oder feiner zerkleinert (0,149 bis 0,044 mm lichter Maschenweite) zu den sprühtrockneten Kügelchen vor, nach oder zusammen mit den antistatischen Teilchen von ähnlicher Größe oder als fein zerteiltem Pulver nachträglich zugibt. Das Polyacetalcarboxylat kann mit dem Antistatikum für das anschließende Vermischen mit dem sprühtrockneten Material vorgemischt werden. Die einzelnen Komponenten können auch ohne vorherige Sprühtrocknung der Hauptmenge derselben miteinander vermischt werden. In einigen Fällen können die verschiedenen Bestandteile dem Waschwasser einzeln dosiert zugegeben werden. Bei einem bevorzugten Verfahren wird das Polyacetalcarboxylat nachträglich zugegeben, statt daß es mit den verschiedenen anderen Bestandteilen des Produktes sprühtrocknet wird, so daß seine gesamte Reinigungsmittelbuilder- und statische Aufladungsverminderungswirksamkeit besser erhalten bleibt (indem vermieden wird, daß dieser Builder möglicherweise überhöhter Wärme ausgesetzt und dadurch sein Abbau bewirkt wird). Wenn eine solche Änderung bei dem beschriebenen Herstellungsverfahren vorgenommen wird, dann ist das erhaltene Produkt hinsichtlich der beschriebenen Merkmale dem zuvor hier diskutierten gleich oder überlegen. Bei den beschriebenen Verfahren weisen die erhaltenen Produkte eine Gesamtdichte im Bereich von 0,25 bis 0,5 g/ml auf, wie auch die sprühtrockneten Kügelchen, und beide haben Teilchengrößen im Bereich von 2,00 bis 0,149 mm lichter Maschenweite, während der Polyacetalcarboxylatbuilder und das Antistatikum Distearyltrimethylammoniumchlorid gewöhnlich höhere Gesamtdichten (0,6 bis 0,9 g/ml) und kleinere Teilchengrößen (0,149 bis 0,044 mm lichter Maschenweite) haben. Dennoch werden in den fertigen Waschmitteln die kleineren Teilchen in befriedigender Weise an den größeren festgehalten, so daß das erwünschte Produkt erzeugt wird.

Auch das Waschverfahren dieses Beispiels kann abgeändert werden, so daß Wasser mit verschiedenen gemischten Calcium-Magnesium-Härten im Bereich von 50 bis 250 ppm und sogar höher, manchmal bis 300 ppm oder mehr, verwendet wird, und das Waschen kann im Temperaturbereich von 10 bis 55 °C bei Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,5 % Waschmittel durchgeführt werden, und befriedigende antistatische Wirkungen werden ohne übertriebenen Verlust der Reinigungswirkung erhalten, und die hergestellten Produkte sind den Vergleichswaschmitteln gleich oder überlegen, die Dinatriumtripolyphosphat anstelle des Polyacetalcarboxylatbuilders oder anstelle einer Kombination dieses Builders und Zeolith enthalten.

### Beispiel 3

15 Teile Natriumlineardodecylbenzolsulfonat und 25 Teile Natriumtripolyphosphat wurden mit 4,5 Teilen Arosurf TA-100 (90 % aktives Distearyltrimethylammoniumchlorid) vermischt, wobei alle Bestandteile fein zerkleinerte Pulver mit Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,149 bis 0,074 waren. Dieses Material, das Vergleichswaschmittel, wurde verwendet, um Frotteehandtücher zu waschen, wobei im wesentlichen dasselbe Verfahren wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben verwendet wurde. Anschließend wurden die Handtücher durch einen erfahrenen Prüfer beurteilt, und es wurde die Note 9 für Weichheit auf einer Standardskala von 1 bis 10, bei der 10 für beste Weichheit steht, gegeben. Bei einem weiteren Vergleichsversuch wurden 3 Teile Arosurf TA-100 verwendet, zusammen mit 15 und 25 Teilen der anderen Bestandteile, und ein ähnlicher Weichheitstest wurde

vorgenommen. Die gewaschenen Handtücher wurden auf der Weichheitsskala mit 8 benotet.

Wenn anstelle der 25 Teile Natriumtripolyphosphat einem solchen Waschmittel 25 Teile Builder U (Lot 2538422) einverleibt wurden und der Test wiederholt wurde, dann wurde eine Weichheit der Note 10 erhalten, und diese Note wurde auch erhalten, wenn der Arosurf TA-100 Gehalt auf 3 Teile in der genannten Formulierung erniedrigt wurde.

Die beschriebenen erfindungsgemäßen Waschmittel sind alle befriedigend und besitzen gute antistatische und Gewebeweichmachereigenschaften.

Anstelle des Trockenmischens der verschiedenen Komponenten können weitere Wachmittel dieses Beispiels durch Sprühtrocknen und die anderen in Beispiel 1 und in der vorhergehenden Beschreibung beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die erwähnten Waschmittel können auch zum Waschen von verschmutzter und befleckter Wäsche und zum Weichmachen und zur Verminderung der statischen Haftung, die normalerweise nach dem Waschen der Wäsche und dem Trocknen in einem automatischen Wäschetrockner erhalten wird, verwendet werden. Anstelle der Verwendung von Natriumlineardecylbenzolsulfonat können Natriumlineartridecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfat und höhere Fettalkoholpoly-alkoxysulfate verwendet werden, und Zeolith A oder Zeolith X kann verwendet werden, um die Hälfte von Builder U zu ersetzen. Es können andere als die erwähnten antistatischen Mittel anstelle von Arosurf TA-100 verwendet werden, und die verschiedenen Mengen können wie zuvor beschrieben geändert werden, und die Ergebnisse sind befriedigende Waschmittel mit guten Weichmach- und antistatischen Eigenschaften.

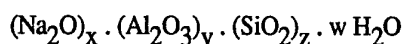
Die Erfindung wurde anhand verschiedener Erläuterungen und Ausführungsformen beschrieben, aber sie ist nicht auf diese beschränkt, weil es für den Fachmann offensichtlich ist, daß die vorliegende Beschreibung ihm erlaubt, Äquivalente und Ersatzmittel zu verwenden, ohne von der Erfindung abzuweichen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Antistatisches, builderhaltiges, vorzugsweise teilchenförmiges Waschmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5 bis 30 % eines anionischen Tensids, 5 bis 40 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders für das Tensid oder einer Mischung aus dem Polyacetalcarboxylatbuilder und einem Zeolithbuilder und 2 bis 10 % einer quaternären Ammoniumverbindung als antistatische kationische Verbindung enthält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es frei von Phosphat ist und daß das anionische Tensid ein sulfatiertes oder sulfoniertes Tensid ist, der Polyacetalcarboxylatbuilder ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 10000 aufweist, der Zeolithbuilder ein hydratisierter Zeolith vom Typ A, Typ X oder Typ Y ist und das quaternäre Ammoniumsalz ein Di-höheralkyl-di-niederalkylammoniumhalogenid ist, bei dem die höhere Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome und die niedere Alkylgruppe 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Waschmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anionische Tensid ein höheres Alkylbenzolsulfonat ist, bei dem die Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, das Polyacetalcarboxylat eines ist, in dem das Carboxylat Natriumcarboxylat ist, der Zeolith ein Typ A Zeolith der Formel



ist, in der x 1, y 0,8 bis 1,2, vorzugsweise etwa 1, z 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2, und w 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6, und das quaternäre Ammoniumsalz ein Di-höheralkyl-dimethylammoniumhalogenid ist, in dem die höhere Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Waschmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5 bis 30 % Natriumlinearhöheralkylbenzolsulfonat, bei dem die höhere Alkylgruppe 12 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, 5 bis 40 % Polyacetalcarboxylatbuilder oder eine Mischung aus diesem Builder und einem Zeolithbuilder, 2 bis 10 % Distearyl-dimethylammoniumchlorid, 2 bis 20 % Feuchtigkeit und als Rest gegebenenfalls Füllstoff(e) und/oder andere Builder und/oder Hilfsstoff(e) enthält.

5. Waschmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 10 bis 25 % Natriumlineartridecylbenzolsulfonat, 15 bis 30 % Polyacetalcarboxylatbuilder mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 9000 oder eine Mischung aus diesem Builder und einem Zeolithbuilder, wobei mindestens 5 % der Zusammensetzung Polyacetalcarboxylatbuilder sind, 3 bis 8 % Distearyl dimethylammoniumchlorid, 3 bis 15 % Feuchtigkeit, 8 bis 18 % Natriumcarbonat, 5 bis 10 % Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:1,6 bis 1:3,0 und 20 bis 35 % Natriumsulfat enthält.

6. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 13 bis 23 % Natriumlineartridecylbenzolsulfonat, 17 bis 23 % Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 8000, 4 bis 6 % Distearyl dimethylammoniumchlorid, 5 bis 12 % Feuchtigkeit, 10 bis 15 % Natriumcarbonat, 6 bis 9 % Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:2,0 bis 1:2,6 und 22 bis 30 % Natriumsulfat enthält.

7. Waschmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 13 bis 23 % Natriumlineartridecylbenzolsulfonat, 17 bis 23 % einer Mischung aus Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 8000 und Typ A Zeolith, bei dem x 1, y 1, z 2 bis 3 und w 2,5 bis 6 ist, wobei in der Mischung das Verhältnis des Polyacetalcarboxylatbuilders zu dem Zeolithbuilder im Bereich von 2:3 bis 2:1 ist, 4 bis 6 % Distearyl dimethylammoniumchlorid, 5 bis 12 % Feuchtigkeit, 10 bis 15 % Natriumcarbonat, 6 bis 9 % Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis im Bereich von 1:2,0 bis 1:2,6 und 22 bis 30 % Natriumsulfat enthält.