



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 384 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3485/85

(51) Int.Cl.⁵ : **C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: 29.11.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(30) Priorität:

3.12.1984 US 677147 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 15024 FR-A1-2531447

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
10022 NEW YORK (US).

(54) ANTISTATISCHE, TEILCHENFÖRMIGE, BUILDER ENTHALTENDE WASCHMITTELZUSAMMENSETZUNG
UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Antistatische, teilchenförmige, Builder enthaltende Waschmittelzusammensetzung, die trotz ihres signifikanten Gehaltes an Antistatikum ein besonders wirksames Waschmittel ist. Sie besteht im wesentlichen aus 5 bis 40 % eines Tensids, 5 bis 50 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders oder eines Gemisches von Polyacetalcarboxylat- mit Zeolithbuilder, und 2 bis 20 % am Stickstoff mit höher alkyl-substituiertem Isostearamid. Beschrieben ist auch ein Verfahren zum Herstellen dieser Zusammensetzungen.

AT 394 384 B

Die Erfindung betrifft antistatische, teilchenförmige, Builder enthaltende Waschmittelzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Herstellen dieser Zusammensetzungen.

Die Notwendigkeit, Verschmutzungen und Verfleckungen aus Fasermaterialien zu entfernen, besteht seit Menschengedenken. Viele Zusammensetzungen wurden beschrieben, um dieses Ziel zu erreichen. Während in früheren Zeiten Seife für diesen Zweck ausgiebig Verwendung fand, werden heute fast nur Haushaltswaschmittel auf Basis eines oder mehrerer synthetischer organischer Tenside verwendet. Von diesen Tensiden sind die anionischen und die nichtionischen die wirksamsten, am häufigsten verwendet werden die anionischen. Ampholytische, amphotere, zwitterionische und kationische Tenside wurden auch angewandt, jedoch mit weniger Erfolg. Kationische Verbindungen können als antistatische Substanzen oder Antistatika wirken, um das elektrostatische Haften gewaschener Gegenstände aus synthetischen organischen Polymeren, z. B. Kunststoffen aus Nylon, Polyestern, Acrylverbindungen und Gemischen solcher Materialien mit Baumwolle, aneinander und an anderen polymeren Fasern zu verringern. In der US-PS 4 497 715 sind als Antistatika für Waschmittelzusammensetzungen auf Basis anionischer Tenside am Stickstoff mit Alkyl substituierte Isostearamide vorgeschlagen, da diese, anders als die bisher für diesen Zweck eingesetzten kationischen Verbindungen das Reinigungsvermögen dieser anionischen Tensidzusammensetzungen nicht nennenswert beeinträchtigen. Seit kurzem werden Polyacetalcarboxylatbuilder in Waschmittelzusammensetzungen anstelle von Polyphosphatbuildern verwendet, da sie phosphorfrei sind und demzufolge nicht zur Eutrophierung der Inlandgewässer beitragen sollen. Ein weiteres Plus dieser Builder ist ihre leichte Abbaubarkeit in normalerweise sauren Abwässern. Zeolithe und andere Builder, und zwar sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche und organische als auch anorganische, dienen seit Jahren dazu, das Reinigungsvermögen synthetischer organischer Tenside zu verbessern. Man kennt auch phosphatfreie, builderhaltige Waschmittelzusammensetzungen, die nicht eutrophierend wirken.

So sind zwar die wesentlichen Bestandteile der erfindungsgemäßen Waschmittel bereits in anderen Waschmitteln verwendet worden, doch sind die Produkte der Erfindung neu, nicht naheliegend, wertvoll und besitzen ein überraschend gutes Vermögen zur Entfernung von Verschmutzungen und Verfleckungen. Von besonderer Bedeutung ist die beträchtlich verbesserte Kapazität der erfindungsgemäßen Waschmittel, insbesondere der phosphatfreien Zusammensetzungen, vielerlei übliche und schwer entfernbare Verfleckungen und Verschmutzungen aus Textilien zu entfernen und letzteren beim Waschen in der Waschmaschine antistatische Eigenschaften zu vermitteln, die das Aneinanderhaften der gewaschenen Materialien nach dem Trocknen im Automaten verhindern.

Aufgabe der Erfindung ist, eine verbesserte antistatische, Builder enthaltende, teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung verfügbar zu machen.

Zur Lösung der Aufgabe wird eine Zusammensetzung vorgeschlagen, die im wesentlichen aus 5 bis 40 % eines Tensids, 5 bis 50 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders oder eines Gemisches von Polyacetalcarboxylat- und Zeolithbuilder und 2 bis 20 % am Stickstoff höher alkyl-substituiertem Isostearamid besteht. Bevorzugte Zusammensetzungen dieser Art enthalten etwa 5 bis 30 % Natrium-(lineares, höheres)alkylbenzolsulfonat mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen in der höheren Alkylgruppe, 5 bis 40 % Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder eines durchschnittlichen Molekulargewichtes in dem Bereich von 3500 bis 10 000 oder eines Gemisches dieses Builders mit Zeolith A-Builder, 2 bis 20 % Kokoisostearamid (CISA), 2 bis 20 % Feuchtigkeit und als Rest gegebenenfalls Füllstoff(e) und/oder andere(n) Builder und/oder anderen Hilfsstoff oder andere Hilfsstoffe.

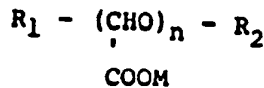
Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Tensid ist normalerweise sulfatiertes und/oder sulfoniertes lipophiles Material mit Alkylketten von 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 und besonders bevorzugt 12 bis 16 Kohlenstoffatomen. Obgleich verschiedene wasserlösliche salzbildende Kationen zur Bildung der gewünschten sulfatierten und sulfonierten Tenside verwendet werden können, inklusive Ammonium und niederem Alkanolamin (wie Triethanolamin), sowie Magnesium, wird gewöhnlich ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium angewandt, wobei Natrium als Kation besonders bevorzugt ist. Unter den verschiedenen für die Erfindung geeigneten anionischen Tensiden sind die linearen höheren Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 18, vorzugsweise 12 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette höchst geeignet. Wertvoll unter anderem sind auch die Monoglyceridsulfate, höhere Fettalkoholsulfate, sulfatierte, polyethoxylierte, höhere, synthetische oder natürliche Alkanole mit 3 bis 20 oder 30 Ethoxygruppen pro Mol, Paraffinsulfonate und Olefinsulfonate, wobei die in all diesen Verbindungen anwesende Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome besitzt. Einige dieser Alkylgruppen können etwas verzweigt sein, sollen jedoch eine Kohlenstoffkette mit einer Länge in dem beschriebenen Bereich haben.

Obgleich die linearen höheren Alkylsulfonate als Natriumsalze die bevorzugten anionischen Tenside für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind, können Mischungen dieser Tenside mit anderen linearen höheren Alkylbenzolsulfonaten mit anderen Kationen verwendet werden sowie Mischungen dieser Tenside mit anderen, z. B. den Fettalkoholsulfaten und sulfatierten, polyethoxylierten, höheren Alkanolen. In manchen Fällen sind nur geringere Mengenanteile an linearen Alkylbenzolsulfonaten anwesend oder das anionische Tensid kann eine Mischung der anderen beschriebenen anionischen Tenside sein. Andere anionische Tenside, wie die in verschiede-

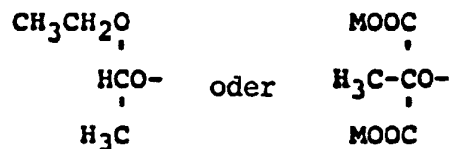
nen Jahrbüchern, z. B. in McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, 1969, beschrieben, können ebenfalls verwendet werden.

Obwohl die Erfindung vorzugsweise antistatische Waschmittel auf Basis anionischer Tenside betrifft, lassen sich die erwünschten Ergebnisse gemäß Erfindung auch mit Zusammensetzungen erreichen, die mit den anionischen andere Tenside enthalten, wie nichtionische und amphotere Tenside. In manchen Fällen können kationische Substanzen, wie die Di(höheren)alkyldi(niederen)alkylammoniumhalogenide, Ditalgdimethylammoniumchlorid, andere quaternäre Ammoniumhalogenide und andere kationische Substanzen, anwesend sein, in erster Linie zur Textilweichmachung (obgleich es häufig bevorzugt ist, statt dessen für diesen Zweck Bentonit oder andere textilweichmachende Tone, manchmal mit zusätzlichem kationischen Weichmacher anzuwenden). Die erwähnten nichtionischen, amphoteren und kationischen Substanzen sind normalerweise, wenn überhaupt, nur in geringeren Anteilen, meist nur höchstens entsprechend der Hälfte der Menge an anionischem Tensid anwesend. Bevorzugte Tenside sind die Ethylenoxiddensationsprodukte höherer Fettalkohole, wie die Kondensationsprodukte höherer Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid, vorzugsweise Kondensationsprodukte höherer Fettalkohole mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und 5 bis 15 Molen Ethylenoxid.

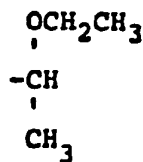
Die angewandten Polyacetalcarboxylate entsprechen den in US-PS 4 144 226 beschriebenen und können nach dem dort angegebenen Verfahren hergestellt werden. Ein typisches Produkt besitzt die Formel



worin M aus der Gruppe aus Alkalimetall, Ammonium, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Tetraalkylammonium- und Alkanolaminingruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylen ist, n durchschnittlich mindestens 4 bedeutet und R_1 und R_2 chemisch stabile Gruppen sind, die das Polymere gegen schnelle Depolymerisierung in alkalischer Lösung stabilisieren. Bevorzugt ist ein Polyacetalcarboxylat, in dem M Alkalimetall, z. B. Natrium ist, n 20 bis 200 bedeutet, R_1 für



oder ein Gemisch derselben steht, R_2



darstellt und n durchschnittlich 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80, ist. Die durchschnittlichen Molekulargewichte der Polymeren liegen normalerweise in dem Bereich von 2000 bis 20000, vorzugsweise 3500 bis 10000 und besonders bevorzugt 5000 bis 9000, z. B. etwa 8000.

Die oben beschriebenen Polyacetalcarboxylate sind bevorzugt, doch können sie auch ganz oder teilweise durch andere derartige Polyacetalcarboxylate oder verwandte organische Buildersalze, wie sie in verschiedenen Monsanto-Patentschriften einschließlich Verfahren zur Herstellung derselben und Zusammensetzungen mit denselben beschrieben sind, verwendet werden. Auch können die in den Monsanto-Patentschriften, insbesondere US-PS 4 144 226, beschriebenen Kettenendengruppen verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie die erwünschten stabilisierenden

Eigenschaften besitzen, die den erwähnten Buildern in sauren Medien die Zersetzung gestatten, damit deren Bioabbau in Abwässern erleichtern, ihre Stabilität in alkalischen Medien, wie Waschlösungen, jedoch bewahren.

Der Zeolithbestandteil entspricht im allgemeinen der Formel $(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y \cdot (\text{SiO}_2)_z \cdot w \text{H}_2\text{O}$, worin $x = 1$, y für 0,8 bis 1,2, vorzugsweise etwa 1, steht, z 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2, bedeutet und w 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6, ist. Diese Zeolithe sind Kationenaustauscher und besitzen eine Austauschkapazität für Calciumionen in dem Bereich von etwa 200 bis 400 oder mehr Milligrammäquivalente Calciumcarbonathärte je g. Sie sind häufig zu einem Feuchtigkeitsgrad von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, z. B. 20 % derselben hydratisiert. Zeolith A ist bevorzugt (X und Y sind ebenfalls wertvoll), Zeolith vom Typ 4 A ist am meisten bevorzugt. Die Teilchengrößen der Zeolithe betragen gewöhnlich 149 bis 37 μm (100 bis 400 mesh), vorzugsweise 105 oder 74 bis 37 μm (140 oder 200 bis 325 mesh), mit Grenzwerten im Submikronbereich. Die verschiedenen Zeolithe sind ausführlich in „Zeolite Molecular Sieves“, von Donald W. Breck, veröffentlicht 1974 von John Wiley & Sons, besonders Seiten 747 bis 749 beschrieben.

In den Zusammensetzungen der Erfindung können auch andere Builder als das Polyacetalcarboxylat und der Zeolith anwesend sein, obgleich sie nicht notwendig sind. Meist ist es erwünscht, die Anwesenheit von Phosphor im Waschmittel zu vermeiden, was bedeutet, daß die Polyphosphate, die Jahre hindurch die Builder der Wahl (insbesondere Pentanatriumtripolyphosphat) waren, vorzugsweise aus den erfindungsgemäßen Formulierungen weggelassen werden. In manchen Fällen können sie allerdings in relativ kleinen Mengenteilen anwesend sein, z. B. bis zu 5 oder 10 %. Andere Builder als Polyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat und Tetranatriumpyrophosphat, und andere als die oben erwähnten Polyacetalcarboxylate und Zeolithe, deren Einbau in die Waschmittel der Erfindung zur Ergänzung der Builderwirkung des Polyacetalcarboxylats erwünscht sein kann, sind beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsesquicarbonat, Natriumsilikat, NTA, Natriumzitat, Natriumglukonat, Borax, andere Borate und andere auf dem Waschmittelsektor bekannte Builder. Wenn es zweckmäßig erscheint, die Masse bzw. das Volumen des Produkts zu erhöhen, können Füllstoffe, wie Natriumsulfat und Natriumchlorid, zugesetzt werden, auch für andere Zwecke. Besonders wirksame Builder zusammen mit den Polyacetalcarboxylaten der Erfindung sind die Zeolithe wie oben angegeben, als Füllstoff ist meist Natriumsulfat bevorzugt.

Die antistatische Substanz der Wahl für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist N-Kokoisotearamid. Diese antistatische Substanz ist ein Amid, das aus Isostearinsäure und Kokoamin durch die folgende Kondensationsreaktion gebildet werden kann:



Isostearinsäure, RCO-OH , ist eine gesättigte Fettsäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, und zwar ein komplexes Gemisch vor allem der Methylgruppen aufweisenden Isomeren, die gegenseitig löslich und faktisch untrennbar sind. Obwohl im allgemeinen diese Säure für ähnliche Zwecke wie die Stearin- oder Oleinsäuren verwendet wird, ist sie diesen Materialien bei der Herstellung wirksamer antistatischer, erfindungsgemäß geeigneter Substanzen weit überlegen. Kokoamin ist ein aliphatisches Amin, bei dem sich die aliphatische Gruppe von Kokosnußöl ableitet. Andere primäre aliphatische Amine, vorzugsweise höhere Alkylamine mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkyl, wie $\text{R}'\text{NH}_2$, worin R' ein solches höheres Alkyl ist, können ebenfalls verwendet werden, doch bildet Kokoamin ein Isostearamid mit den besten Eigenschaften zum Einbau in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Obwohl CISA die am meisten bevorzugte antistatische Substanz (Antistatikum) ist, können im Rahmen der Erfindung auch andere am Stickstoff aliphatisch substituierte Isostearamide verwendet werden, wie die, die sich von primären aliphatischen Aminen mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, deren aliphatische Teile hydriert oder nicht hydriert sein können, sofern die antistatische Wirkung der Amide ausreichend ist. Einige Beispiele sind die sich von N-Talgamin, N-Decylamin und N-Octylamin ableitenden N-Alkylisostearamide. Da jedoch andere N-Alkylisostearamide als CISA gegenüber diesem eine unterlegene antistatische Wirkung zeigen, werden diese Substanzen, falls überhaupt, vorzugsweise nur in geringeren Mengen in bezug auf CISA angewandt. In manchen Fällen kann das Wasserstoffatom an dem Amidstickstoff durch geeignete Reste, wie niederes Alkyl, z. B. Methyl, ersetzt sein, vorausgesetzt, daß noch eine erwünschte antistatische Wirkung gewährleistet wird, doch wurde gefunden, daß die tertiären Isostearamide meist eine geringe antistatische Wirkung haben.

Als Hilfsstoffe können gegebenenfalls färbende Substanzen, wie Farbstoffe und Pigmente, Duftstoffe, Enzyme, Stabilisatoren, Aktivatoren, fluoreszierende Aufheller, Bleichmittel, Puffer, Fungicide, Germicide, die Schaumbildung verhindernde Mittel und die Fließfähigkeit fördernde Substanzen, anwesend sein. Von den Hilfsstoffen,

Buildern und Füllstoffen können auch, falls sie in die angegebenen Klassen fallen, verschiedene zusätzliche Bestandteile oder Verunreinigungen der Komponenten der Zusammensetzungen umfaßt werden. Beispielsweise ist bekannt, daß Natriumcarbonat und Wasser häufig mit Polyacetalcarboxylat in Builder U anwesend sind, der gemäß Erfindung als Lieferant für Polyacetalcarboxylat dient.

Im allgemeinen ist in den Zusammensetzungen der Erfindung Feuchtigkeit anwesend, entweder als freie Feuchtigkeit oder in einem oder mehreren Hydraten. Feuchtigkeit ist zwar kein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen festen Waschmittelzusammensetzungen, ist normalerweise jedoch aufgrund der Verwendung von Wasser bei der Herstellung vorhanden und kann dazu beitragen, die Bestandteile zu solubilisieren und sie aneinander zu binden.

Die für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im folgenden angegebenen Mengenteile beziehen sich auf teilchenförmige Produkte, die im allgemeinen Teilchengrößen in dem Bereich von 2380 oder 2000 bis 149 oder 105 Mikron haben.

In den teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß Erfindung ist die Gesamtmenge an Tensid meist 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30, besonders bevorzugt 10 bis 25 und am meisten bevorzugt 13 bis 23, z. B. etwa 18 %. Dieses Tensid ist normalerweise ein anionisches Tensid, und von diesen sind die höheren Alkylbenzolsulfonate bevorzugt, z. B. Natrium(lineares) tridecylbenzolsulfonat. Dieses kann jedoch mit anderen anionischen Tensiden anwesend oder teilweise oder gänzlich durch ein oder mehrere andere anionische Tenside ersetzt sein. Der Anteil an Polyacetalcarboxylatbuilder beträgt gewöhnlich 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 12 bis 30, am meisten bevorzugt 13 bis 26, z. B. etwa 17 %, falls er der einzige Builder ist oder wenn bis zu 50 % andere Builder als Zeolith, 40 %, ebenfalls anwesend sind. Bei Anwendung von Zeolith entspricht die Summe von Polyacetalcarboxylat und Zeolith denn vorher für Polyacetalcarboxylat allein gegebenen Anteil. Wenn Zeolith anwesend ist, macht das Polyacetalcarboxylat mindestens 4 % der Waschmittelzusammensetzung aus. Ferner liegt das Verhältnis von Polyacetalcarboxylat zu Zeolith in dem Bereich von 1:2 bis 4:1, vorzugsweise 1:2 bis 3:1, und besonders bevorzugt bei etwa 2:3 bis 3:2, z. B. etwa 1:1. Das auch Textilweichmachungseigenschaften besitzende CISA-Antistatikum ist in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer antistatischen Menge anwesend, so daß es statische Aufladung, zumindest bei bestimmten synthetischen Fasern und Stoffen, wesentlich verringert. Die erfindungsgemäßen Waschmittel erwiesen sich als besonders wirksam bei der Verringerung elektrischer Ladungen (und dementsprechendem elektrostatischem Haften) an polymeren Materialien, doch verringern sie diese beim Trocknen mit der Maschine auftretenden unerwünschten Effekte auch bei Stoffen aus natürlichen Fasern und aus Gemischen natürlicher und synthetischer Fasern. Der Anteil an Antistatikum liegt meist in dem Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15, besonders bevorzugt 4 bis 13, z. B. bei etwa 9 %.

Der Prozentsatz an Feuchtigkeit beträgt im allgemeinen 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15, besonders bevorzugt 4 bis 12, z. B. etwa 5 oder 6 %. Diese Prozentsätze umfassen die Hydratfeuchtigkeit, die bei 2 Stunden während dem Erhitzen auf 105 °C freigesetzt wird (die Standardmethode zum Analysieren von Feuchtigkeit). Die Füllstoffmengen sind normalerweise auf nicht mehr als 50 % begrenzt und liegen häufig in dem Bereich von 5 bis 40, vorzugsweise 15 bis 35, z. B. bei etwa 25 %. Der Gehalt an anderen phosphatfreien Buildern als Polyacetalcarboxylat- und Zeolithbuilder ist begrenzt und beträgt im allgemeinen weniger als 40 % z. B. 3 bis 30 oder 5 bis 25 %. Solche ergänzenden Builder sind nicht notwendig, doch ist ihre Anwesenheit, häufig auch mit Füllstoff, oft erwünscht. So ist Natriumcarbonat ebenso wie Natriumsilikat ein bevorzugter phosphatfreier Builder. Bevorzugte Silikate sind die Natriumsalze, wobei das $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis in dem Bereich von 1:1,6 bis 1:3,0, bevorzugt 1:2,0 bis 1:2,6, z. B. bei 1:2,4 liegt. Die Anteile an gegebenenfalls anwesendem Carbonat und Silikat können 3 bis 25 %, vorzugsweise 8 bis 20 %, besonders bevorzugt 10 bis 18 % für das Carbonat und 2 bis 15 %, vorzugsweise 5 bis 10 % und besonders bevorzugt 6 bis 9 % für das Silikat betragen.

Der Gesamtgehalt an Hilfs- bzw. Zusatzstoffen übersteigt im allgemeinen nicht 10 oder 20 % und ist vorzugsweise geringer als 5 %, wobei der Gehalt an üblichen einzelnen Hilfsstoffen im allgemeinen nicht über 3 oder 5 % und häufig vorzugsweise unter 1 oder 2 % liegt. Beispielsweise macht die Menge an gegebenenfalls anwesender Natriumcarboxymethylzellulose, die ein erwünschtes Mittel zur Verhinderung der Wiederauffällung ist, im allgemeinen 0,3 bis 3 %, vorzugsweise 0,5 bis 2 %, z. B. 1 %, der Zusammensetzung aus.

In den bevorzugten Ausbildungsformen der Erfindung, mit den oben angegebenen Teilchengrößen, ist es häufig bevorzugt, soviel wie möglich von der Formulierung sprühzutrocknen, um im wesentlichen gleichmäßig geformte, kugelförmige Teilchen zu erhalten. Das Antistatikum kann dem Rest der Zusammensetzung nachträglich zugesetzt werden, indem es beispielsweise in flüssiger Form auf umwälzende sprühgetrocknete Waschmittelbasiskörner sprühgeschichtet wird. Um eine Trennung des Endprodukts beim Verschiffen und Lagern zu verhindern, ist es vorteilhaft, daß nachträglich zugegebene Bestandteile, wie Enzym, Bleichmittel, Bentonit (wenn nicht sprühgetrocknet) und Polyacetalcarboxylat (wenn nicht sprühgetrocknet), hinsichtlich Form, Teilchengrößen und Schüttdichte der restlichen Zusammensetzung entsprechen. Doch selbst wenn dies nicht der Fall ist, und wenn die nachträglich zugegebenen Substanzen in feinteiliger Form, beispielsweise in Teilchengrößen in dem Bereich von

94 bis 44 Mikrometer und mit höherer Schüttdichte vorliegen, können sie nachträglich sprühtrockneten Kügelchen oder anderen Teilchen der in größeren Teilchengrößen vorliegenden Basiswaschmittelzusammensetzung zugegeben werden und häufig an diesen haften, wobei ein erwünschtes Produkt in dem Bereich von 2000 bis 149 Mikrometer entsteht. Das Polyacetalcarboxylat kann mit der Waschmittelzusammensetzung sprühtrocknet werden, wenn man verhindert, daß es durch die Wärme zersetzt wird. Als Alternative können die verschiedenen Bestandteile in feinteiliger Form zusammengemischt werden. Auch wenn die Anfangsteilchengrößen der verschiedenen Bestandteile oder einige von ihnen kleiner als erwünscht sind, beispielsweise in dem Bereich von 94 bis 44 Mikrometer liegen, können diese Teilchen zu der gewünschten Größe agglomeriert werden, manchmal mit Hilfe von Agglomerierungsmitteln, wie einer verdünnten wäßrigen Natriumsilikatlösung, oder nur mit Wasser. Eine solche Agglomerierung kann nur mit den Untergröße aufweisenden Teilchen erfolgen, oder man agglomeriert diese Teilchen mit den größeren sprühtrockneten Kügelchen oder mit größeren Teilchen der Bestandteile der Zusammensetzung oder Gemischen dieser Bestandteile.

Das anionische Tensid oder Gemisch dieser Tenside, welche die Haupttenside der erwünschten Zusammensetzungen sind, kann mit Füllstoffen, wie Natriumsulfat, Buildern, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Borax und Natriumsilikat und Hilfsstoffen, wie fluoreszierenden Aufhellern, Pigmenten und Farbstoffen in an sich bekannter Weise unter Anwendung eines Gegenstrom- oder Gleichstromsprühtrocknungsturms sprühtrocknet werden, wobei die trocknende Luft mit Temperaturen von 200 bis 600 °C (vorzugsweise 150 bis 300 oder 350 °C bei Anwesenheit von Polyacetalcarboxylat) eintritt. Dann können das Polyacetalcarboxylat und Antistatikum zugemischt werden, entweder nacheinander oder zusammen, oder das Antistatikum und das Polyacetalcarboxylat können vorgemischt und dann auf sprühtrocknete Körner gesprüht oder getropft oder mit diesen vermischt werden, oder das Antistatikum kann allein auf die Kügelchen gesprüht oder mit diesen vermischt werden, wenn sich das Polyacetalcarboxylat in den sprühtrockneten Basiskörnern befindet. In gewissen Fällen können das Polyacetalcarboxylat und/oder das Antistatikum mit anderen Komponenten sprühtrocknet werden, die ausreichend stabil sind, um die angewandten Sprühtrocknungsbedingungen auszuhalten, die vorzugsweise mild sind. Häufig jedoch verringern die Arbeitsgänge im Crutcher und beim Sprühtrocknen die antistatische Aktivität des Isostearamids, weshalb es bevorzugt ist, daß Polyacetalcarboxylat und/oder das CISA nachträglich zugegeben werden, häufig indem sie auf die in Teilchenform vorliegenden Bestandteile der Zusammensetzung oder auf die sprühtrockneten Basiskügelchen geschichtet werden. Wenn CISA auf eine Komponente des Produkts, wie Boraxkügelchen, agglomerierten Zeolith, Mikrocel C (ein synthetisches Calciumsilikat) oder Bentonit, geschichtet, damit vermischt oder agglomeriert wird, ist das erhaltene fließfähige Produkt leicht mit den sprühtrockneten Kügelchen unter Bildung des fertigen Produkts mischbar.

Wenn eine relativ geringe Menge an nichtionischem Tensid mit dem anionischen Tensid anwesend sein soll, kann es mit diesem anionischen Tensid, Füllstoffen und anderen stabilen Materialien sprühtrocknet werden. Wenn jedoch mehr als etwa 4 oder 5 % (manchmal mehr als 2 %) nichtionisches Tensid in der Endformulierung anwesend sein soll, wird jede zusätzliche Menge nachträglich hinzugefügt, beispielsweise durch Aufsprühen auf umwälzende Waschmittelkörner mit oder ohne CISA und/oder Polyacetalcarboxylat und beliebigen anderen geeigneten Flüssigkeiten, wie Parfum, obwohl Parfum üblicherweise zuletzt aufgebracht wird. In manchen Fällen kann das Polyacetalcarboxylat in dem nachträglich auf die Basiskügelchen aufzusprühenden nichtionischen Tensid dispergiert und/oder gelöst werden, wobei das nichtionische Tensid erwärmt oder in einem Lösungsmittel gelöst wird, damit es in flüssigem Zustand vorliegt. Die Kombination aus nichtionischem Tensid und Polyacetalcarboxylat kann auf Waschmittelkörner oder Basiskörner gesprüht werden, wonach man das Antistatikum, vorzugsweise durch Sprühbeschichten der sprühtrockneten Waschmittelkügelchen, zugibt. Es ist erwünscht, daß das teilchenförmige Material Teilchengrößen in dem Bereich von 2380 bis 125 oder 2000 bis 149 Mikrometer aufweist, das Herstellungsverfahren wird dementsprechend gesteuert. Doch kann man zur Entfernung von Teilchen mit Unter- und Übergrößen sieben, und diese Teilchen können neubearbeitet, gemahlen, agglomeriert oder in anderer Weise zu den gewünschten Größen (manchmal 2380 bis 177 Mikrometer) verarbeitet werden. Die Schüttdichten der sprühtrockneten Körner und fertigen Kügelchen sind meist in dem Bereich von 0,2 bis 0,6 g/ml, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 g/ml, z. B. etwa 0,3 oder 0,4 g/ml.

Um Verschmutzungen und Verfleckungen gemäß Erfindung zu entfernen, und die gewaschenen Textilien nichthaftend, sauber und mit verbesserter Weichheit zu erhalten, können eine der beschriebenen Zusammensetzungen oder die verschiedenen Bestandteile in Waschwasser gegeben werden. Die Konzentrationen der angewandten Zusammensetzungen sind üblicherweise in dem Bereich von 0,05 oder 0,1 bis 0,4 oder 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,35, und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,2 % des Waschwassers. Höhere Konzentrationen, wie 0,25 bis 0,45 % oder mehr (und weniger Waschwasser), werden häufig in Waschmaschinen europäischer Bau- und Arbeitsweise angewandt, wobei die Waschwassertemperatur im allgemeinen höher ist. In Amerika werden normalerweise niedrigere Konzentrationen der Waschmittelzusammensetzungen verwendet, wie 0,05 bis 0,25, vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,2 %. Normalerweise liegt die Washtemperatur in Amerika bei 10 bis 55 °C. Während die höheren Temperaturen

in diesem Bereich, wie 35 bis 55 °C, zum Reinigen am besten sind, sind die niedrigeren Temperaturen wie 10 bis 35 und 15 bis 25 °C, zum Waschen empfindlicher Gewebe und einiger gefärbter Stoffe sowie aus Energieeinsparungsgründen am besten. Eine gute Reinigung bei diesen niedrigeren Temperaturen ist somit wichtig. Die Zusammensetzungen der Erfindung sind wertvoll zur Entfernung von Schmutz und Flecken aus Wäsche verschiedener Stoffarten, wobei man ladungsfreie Wäsche mit verbesserter Weichheit, auch beim Waschen bei niedriger Temperatur erhält.

Zum Waschen in einer üblichen Haushalts- oder gewerblichen Waschmaschine wird Waschmittel in erwünschter Menge gemäß den angegebenen Bereichen, z. B. 0,15 % (100 g pro 65 Liter Waschwasser), dem Waschwasser zugesetzt, das normale Wascht Temperatur, z. B. 21 °C, und normale Härte (etwa 50 bis 250 ppm, als Calciumcarbonat, z. B. 150 ppm) besitzt. Dann wird die Wäsche in üblicher Gewichtsmenge, etwa 2,7 bis 4,5 kg, z. B. 3,6 kg, zugegeben. Das Waschen der Wäsche erfordert bei einem Normalprogramm 2 Minuten bis 30 Minuten, beispielsweise 5 bis 20 Minuten, z. B. etwa 10 Minuten, was von der Verschmutzung der Wäsche abhängt. Überraschenderweise sind die Zusammensetzungen der Erfindung bei 41 °C etwa gleich einer Vergleichszusammensetzung (von der CISA weggelassen wurde), was die Waschkraft in mittelhartem Wasser (etwa 150 ppm) betrifft, jedoch bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise 15 bis 25 °C, beträchtlich besser als diese Vergleichszusammensetzung. In diesen Vergleichszusammensetzungen ist Polyacetalcarboxylat oder Zeolith plus Polyacetalcarboxylat durch eine gleiche Menge Natriumtripolyphosphat ersetzt. Auch scheinen mit dem Waschmittel der Erfindung (das Polyacetalcarboxylat, Zeolith und CISA enthält) gewaschene Frotteehandtücher weicher zu sein als die mit einem Vergleichsprodukt ohne CISA (in dem Polyacetalcarboxylat und Zeolith durch eine gleiche Gewichtsmenge Natriumpolyphosphat ersetzt sind) gewaschenen. Das zeigt, daß die Zusammensetzung der Erfindung hinsichtlich der Eigenschaften des Nichthaftens, insbesondere bei Acrylstoffen, eindeutig überlegen ist.

Die Vorteile der Erfindung sind signifikant. Die Anwendung von CISA gestattet die Herstellung antistatischer phosphatfreier oder im wesentlichen phosphatfreier Waschmittel mit im wesentlichen gleich guter Reinigungswirkung wie die der Phosphat enthaltenden Waschmittel. Anders als die jetzt auf dem Markt befindlichen Waschmittel, die Polyphosphatbuilder und quaternäres Ammoniumhalogenid als Antistatikum (und Weichmacher) enthalten, in denen das quaternäre Ammoniumhalogenid mit dem anionischen Tensid reagiert und hierdurch dessen Reinigungskraft verringert, beeinträchtigt CISA das anionische Tensid (oder das Phosphat) nicht. Man kann somit durch Anwendung von CISA in Waschmittelzusammensetzungen, die Polyacetalcarboxylatbuilder oder ein Gemisch aus Polyacetalcarboxylat- und Zeolithbuildern enthalten, und zwar im allgemeinen als Hauptbuilder, eine antistatische phosphatfreie Waschmittelzusammensetzung herstellen, deren Reinigungskraft der eines Produkts ohne CISA gleich ist, in dem der Hauptbuilder aus einer ähnlichen Menge Pentanatriumtripolyphosphat oder einem anderen Natriumtripolyphosphat (gleich der Gesamtmenge aus anwesendem Polyacetalcarboxylat und wasserweichmachendem oder kationenaustauschendem Zeolith) besteht. Die antistatische Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist der von Weichmachungsmitteln vergleichbar, die im Spülgang zugesetzt werden. Zusätzlich machen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die mit ihnen gewaschene Wäsche erkennbar weich. Mit verschiedenen Waschttests wurde u. a. folgende wichtige Ergebnisse festgestellt:

1. In einem Test in einer Waschmaschine, bei dem eine anionische Waschmittelzusammensetzung auf Basis von Polyacetalcarboxylat und Zeolithbuildern mit 9 % CISA angewandt wurde, erhielt man eine ebenso gute Reinigungswirkung wie mit einem Vergleichswaschmittel ohne CISA, bei dem Natriumtripolyphosphat das Buildergemisch aus Polyacetalcarboxylat und Zeolith ersetzte. Es reinigte auch signifikant besser als ein solches Phosphatbuilder enthaltendes Vergleichswaschmittel mit einem Gehalt an 5 % Distearyl dimethylammoniumchlorid, wobei anzunehmen ist, daß die Anwendung von 9 % Distearyl dimethylammoniumchlorid die Waschkraft eines solchen Vergleichswaschmittels noch mehr verschlechtern würde.
2. In Tergotometertests waren die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gleich oder besser als Vergleichszusammensetzungen mit Polyphosphat als Builder, die zum Waschen in kaltem Wasser mittlerer Härte (normale Waschbedingungen) verwendet wurden.
3. Die Zusammensetzungen der Erfindung sind Vergleichszusammensetzungen bei der Kontrolle des elektrostatischen Verhaltens weit überlegen, vor allem bei doppelflächigen Polyesterwaren und solchen aus Polyester-Baumwollgemischen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen regulieren das statische Verhalten beim Waschen von Waren aus Polyester-Baumwollgemischen auch besser als Vergleichszusammensetzungen mit einem Gehalt an 5 % quaternärem Ammoniumhalogenid. Die nichtphosphathaltigen Zusammensetzungen der Erfindung mit einem Gehalt an CISA sind, was die Begrenzung statischer Ladungen auf Acrylmaterialien betrifft, signifikant besser als ähnliche Zusammensetzungen, in denen Polyphosphatbuilder an die Stelle des Polyacetalcarboxylat-Zeolithgemischs tritt.

4. Die phosphatfreien Zusammensetzungen der Erfindung machen gewaschene Handtücher aus einem Baumwolle/Polyestergemisch beträchtlich weicher als eine Polyphosphat als Builder enthaltende Waschmittelzusammensetzung ohne CISA.

Die folgenden Beispielen sollen die Erfindung erläutern. Wenn nicht anders angegeben, sind in den Beispielen, der Beschreibung und den Ansprüchen alle Teile gewichtbezogen und alle Temperaturen in °C gemessen.

Beispiel 1

<u>Bestandteil</u>	<u>Prozent</u>
Natrium(lineares)tridecylbenzolsulfonat	18,2
Builder U (79,7 % Natriumpolyacetalcarboxylat, von Monsanto Co. Lot. Nr. 2538422, berechnetes gewichtsmäßiges durchschnittliches MG von etwa 8030)	10,9
Zeolith 4A (20 % hydratisiert)	10,9
Natriumcarbonat (wasserfrei)	12,7
Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$)	7,3
Natriumsulfat (wasserfrei)	25,4
CISA (N-Kokosisostearamid)	9,1
Feuchtigkeit	5,5
	100,0

Zur Herstellung teilchenförmiger sprühgetrockneter Waschmittelkugeln wurde aus sämtlichen obigen Bestandteilen mit Ausnahme von CISA ein wäßriges Crutchergemisch (Konzentration an Feststoffen 55 %) bei einer Temperatur von etwa 50 °C hergestellt und unter milden Bedingungen sprühgetrocknet, wobei darauf geachtet wurde, daß sich das Polyacetalcarboxylat nicht zersetzt und die Wände des Sprühtrocknungsturms während des Sprühtrocknens so sauber wie möglich gehalten wurden. Als Sprühtrocknungsturm wurde ein unter milden Bedingungen arbeitender Gegenstromturm verwendet, in dem die trocknende Luft eine Eingangstemperatur von etwa 220 °C hatte und wobei weitere Vorkehrungen getroffen wurden, um ein Verschmoren der Kugeln und Zersetzung des Polyacetalcarboxylats zu vermeiden (durch Verhinderung eines „Aufbaues“ an den Turmwänden, Anwendung von Kühlluft und/oder kontrolliertem Sprühen, damit es nicht zum Kontakt des Sprays mit den Turmwänden kommt).

Das erhaltene Produkt hatte Teilchengrößen in dem Bereich von 2000 bis 149 Mikrometer, eine Schüttdichte von etwa 0,3 g/ml und einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 6 %. 10 Teile der so hergestellten Waschmittelzusammensetzung wurden mit 1 Teil CISA in flüssiger Form besprüht, so daß das CISA die Teilchen umhüllte. Die Temperatur, bei der CISA aufgebracht wurde, war normalerweise etwa 5 °C über dem Schmelzpunkt desselben oder 5° oberhalb des höchsten Teils eines Übergangsbereichs vom festen in den flüssigen Zustand. Diese Temperatur wurde angewandt, damit CISA schnell erstarrt, wenn es mit den kühleren Waschmittelteilchen, normalerweise bei etwa Zimmertemperatur (sie können aber auch höhere Temperaturen aufweisen) in Berührung kommt, ohne daß die sprühgetrockneten Kugeln zu unerwünscht großen Aggregaten agglomerieren. Alternativ kann das in den erwünschten Teilchengrößen in dem Bereich von 2000 bis 149 Mikrometer vorliegende CISA mit den sprühgetrockneten Teilchen vermischt werden. Auch wenn es in feinerer Pulverform vorliegt, wie in Teilchengrößen in dem Bereich von 149 bis 44 Mikrometer, kann das Antistatikum gut „durch“ oder in die Waschmittelzusammensetzung verteilt werden und haftet normalerweise ausreichend an den Teilchen derselben, wobei man ein Produkt erhält, das in den gewünschten Größen und der gewünschten Schüttdichte vorliegt, im allgemeinen in dem Bereich von 0,3 bis 0,4 g/ml wie auch das beschichtete Produkt.

Das hergestellte beschichtete Produkt wurde auf seine Fähigkeit zur Entfernung von Schmutz und Flecken unter Anwendung einer Tergotometerwaschmaschine (Labortyp) getestet, in der Standardmuster verschiedener Materialien, die in standardisierter Weise verschmutzt und verfleckt wurden, 10 Minuten lang in Wasser einer Härte von 150 ppm, als Calciumcarbonat, unter Anwendung einer Waschmittelkonzentration von 0,15 %, bezogen auf das Waschwasser, bei einer Temperatur von 21 °C gewaschen wurden. Die Wasserhärte war eine gemischte Calcium- und Magnesiumhärte in einem 3:2 Ca:Mg-Verhältnis. Es wurden der Reflexionsgrad oder das Reflexionsvermögen verschiedener gewaschener und getrockneter Materialproben mit verschiedenen darauf befindlichen Flecken entsprechend einem Standardtest für den Fleckenentfernungsindex (SRI) gemessen und die Indices oder „Indikativ-Indices“ der gewichteten Summen des Reflexionsvermögens berechnet. Diese auf Erfahrung basierenden Indices sind ein Maß für die Fähigkeit einer getesteten Waschmittelszusammensetzung zur Entfernung von Schmutz und Flecken, wobei die Waschkraft umso besser ist, je höher der Index ist. Es wurden ähnliche Zusammensetzungen hergestellt, in denen die Gesamtmenge an 21,8 % Polyacetalcarboxylat und Zeolith beibehalten, jedoch das Gewichtsverhältnis von Polyacetalcarboxylat zu Zeolith jeweils zu 3:2 und 2:1 geändert wurde. Die erhaltenen Schmutzentfernungsindices (SRI) waren jeweils +6, +12 und +9, gegenüber einer Vergleichswaschmittelszusammensetzung gleicher Formulierung wie das Basiswaschmittel (ohne CISA), in der Polyacetalcarboxylat und Zeolith durch Natriumtripolyphosphat ersetzt wurden. Bei Wiederholung der gleichen Tests, wobei die einzige Änderung die Waschwassertemperatur, 41 °C, war, ergaben sich Indices von jeweils 0, 4 und 3. Dabei wird festgestellt, daß die beobachteten Indexunterschiede beim Waschen bei 21 °C signifikant sind und zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Vergleichszusammensetzung hinsichtlich der Schmutz- und Fleckenentfernung bei solch niedrigeren Temperaturen überlegen sind.

Bei anderen unten beschriebenen Versuchen wurden Waschmittelsysteme zum Waschen von zwei Musterteilen von je 36 cm x 36 cm der folgenden Zusammensetzungen verwendet: Polyester-Baumwollgemisch; Acetat; Acrylstoff; und doppelflächiger Polyester. Die angewandten Waschmittelsysteme waren a) 100 g 24 % Polyphosphatbuilder enthaltendes anionisches Tensid ohne CISA (Basiskügelchen [BB]); b) 100 g Polyphosphat BB plus 10 g CISA (CISA geschichtet auf BB); c) 100 g 12 % Polyacetalcarboxylat plus 12 % Zeolith (anstatt 24 % Polyphosphat) enthaltende BB plus 10 g CISA (CISA geschichtet auf sprühgetrocknetem Produkt); d) 100 g Polyphosphat BB plus Spülgangweichmachungsspülung (mit Downy Stoffweichmacher); und e) 100 g Polyphosphat BB plus 5 g Dimethyldistearylammoniumchlorid. Die angegebenen Waschmittelmengen wurden zum Waschen von Teststoffen in 60 Liter Wasser einer Härte von 150 ppm in einer General Electric Company-Waschmaschine bei 43 °C während 10 Minuten angewandt. Die elektrostatischen Messungen erfolgten durch Messung der elektrostatischen Ladung, die durch 5 Sekunden langes kontrolliertes Reiben der jeweiligen Teststoffe gegen ein wollenes Testmuster erzeugt wurde. Die Messungen der elektrostatischen Ladung wurden mit einem elektrostatischen Voltmeter unter kontrollierten Umgebungsbedingungen (konstante Temperatur und geringe Feuchtigkeit) durchgeführt. Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen elektrischen Ladungen nach dem Trocknen mit der Maschine.

Tabelle 1

Abgelesene elektrostatische Ladung
(Kilovolt)

Waschmittel-system	Polyester-Baum-woll-Gemisch	Acetat	Acrylstoff	Doppelflächiger Polyester	Gesamt
a)	12,0	5,0	18,0	10,2	45,2
b)	0,6	4,0	15,0	1,8	21,4
c)	0,8	4,0	9,8	1,5	16,1
d)	4,7	4,0	4,5	0,7	13,9
e)	8,5	0,8	2,1	0,9	12,3

Die obige Tabelle zeigt, daß die Zusammensetzungen der Erfindung (c) Ergebnisse liefern, die in bezug auf die Elektrostatik einem Spülgangweichmachungsmittel vergleichbar sind. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung (c) ist in dieser Hinsicht auch signifikant besser als die Zusammensetzung (b), wobei der Unterschied der elektrostatischen Aufladung bei Acrylstoffen am stärksten ist. Ferner ist die elektrostatische Ladung auf Stoffen aus

Polyester/Baumwolle nach dem Waschen mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen viel geringer als nach dem Waschen mit einem Polyphosphat plus quaternärem Ammoniumhalogenid enthaltenden Waschmittel. Bei der Interpretierung der obigen Daten werden größere Ladungsunterschiede als 4 kV als signifikant angesehen.

Mit den Waschlaugen, in denen die obigen Waschmittelzusammensetzungen angewandt und/oder Behandlungen durchgeführt wurden, wurde auch die Reinigungskraft getestet. In jede Wäsche wurde ein Satz SRI-Standardmuster gegeben, deren Reflexionsgrad nach dem Waschen abgelesen wurde. In jedem Mustersatz waren je 4 Musterproben Nylonteststoff, Baumwollteststoff, Piscataway (N. J.) Ton auf Baumwolle, Piscataway Ton auf einem Baumwolle/Dacrongemisch und EMPA 101. Die höchste Ablesung wurde mit der Zusammensetzung der Erfindung erzielt, die Polyacetalcarboxylat, Zeolith und CISA enthielt, all die anderen Behandlungen waren im wesentlichen gleich mit Ausnahme von Behandlung (e), die signifikant schlechter war.

Frotteehandtücher, die in dem gleichen Waschwasser wie die Testmuster gewaschen wurden, waren bei Waschen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (c) weicher als beim Waschen mit einer Vergleichszusammensetzung (a) ohne CISA, in der Natriumtripolyphosphat der Builder war.

Dieses Beispiel zeigt, daß die CISA, Polyacetalcarboxylat und Zeolith A enthaltenden Vollwaschmittel der Erfindung, die kein Phosphat, jedoch anionisches Tensid mit Carbonat und Silikat als Builder aufweisen, eine ähnliche Reinigungskraft haben wie phosphathaltige Waschmittel, aber eine weit überlegene antistatische Wirkung gegenüber einem phosphathaltigen Vergleichswaschmittel. Textilien, die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gewaschen wurden, sind weicher als wenn sie mit der Vergleichssubstanz gewaschen wurden, wobei die beste Reinigung gegenüber der Vergleichssubstanz in kaltem Wasser erfolgt. Darüber hinaus ist die Reinigungskraft bei dem Produkt der Erfindung signifikant besser, wenn anstelle eines quaternären Ammoniumhalogenids CISA eingebaut wird.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 angegebenen Daten beziehen sich auf CISA enthaltende Waschmittel mit Polyacetal:Zeolithcarboxylat-Verhältnissen von 1:1 bis 2:1. Wenn das Polyacetalcarboxylat den Zeolith vollständig ersetzt, erhält man ähnliche Resultate, wobei das CISA antistatische Aktivität vermittelt und das Polyacetalcarboxylat als wirksamer Builder dient. Auch diese Zusammensetzungen verbessern die Weichheit gewaschener Handtücher mehr als ein Vergleichsprodukt mit Natriumtripolyphosphat als Builder und ohne CISA.

Beispiel 3

Wenn man die Zusammensetzungen der Erfindung gemäß Beispiel 1 und 2 dadurch modifizierte, daß man anstelle des Builder U Materials der Partienr. 2538422 Builder U-Materialien der Partienr. 2547312 einsetzte, kam es im wesentlichen zu gleichen Ergebnissen. Der Ersatzbuilder U enthält etwa 38 % Polyacetalcarboxylat, das ein gewichtsmäßiges, durchschnittliches Molekulargewicht von 5200 besitzt. Bei diesen Versuchen, in denen das Polyacetalcarboxylat mit dem niedrigeren Molekulargewicht angewandt wurde sowie in Versuchen gemäß Beispielen 1 und 2, bei denen andere am Stickstoff mit höherem Alkyl substituierte Isostearamide, wie beispielsweise jene verwendet wurden, die sich von N-Talgamin oder N-Octylamin oder Gemischen derselben ableiten, erhielt man mit jedem der beiden Builder U-Typen brauchbare antistatische Wirkung, Weichmachung und Reinigung, ohne Verringerung der Reinigungskraft aufgrund der Anwesenheit des Amins. Im ganzen gesehen sind die Ergebnisse jedoch bei Anwendung anderer Amide als CISA nicht so gut. Vergleichbare erwünschte Ergebnisse erhielt man auch, wenn ein Teil des anionischen Tensids der Beispiele 1 und 2 durch nichtionisches Tensid, wie Neodol 23-6,5, Neodol 25-7 oder Neodol 45-11, ersetzt wurde, die alle Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit höheren Fettalkoholen sind. In diesen Versuchen kann der Anteil an Natrium(linearem)tridecylbenzolsulfonat proportional der Zugabe von 2,4 und 6 % nichtionischem Tensid verringert werden. Diese Ergebnisse erhält man auch, wenn CISA oder ähnliches Amid mit dem Rest der Zusammensetzung vermischt und nicht auf die Teilchenoberflächen derselben beschichtet wird.

Beispiel 4

Brauchbare Produkte mit den erwünschten reinigenden und antistatischen Eigenschaften erhielt man auch bei Modifizierung der verschiedenen Anteile der Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 3 um $\pm 10\%$ und $\pm 30\%$ der angegebenen Mengen, wobei man diese Anteile in den erfindungsgemäß angegebenen Bereichen hält. In gleicher Weise können die Herstellung und die Anwendung modifiziert werden, und man kann die Verfahren zum Sprühtrocknen, Sprühbeschichten und Waschen ändern und erhält brauchbare, zufriedenstellende Produkte.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Antistatische, teilchenförmige, Builder enthaltende Waschmittelzusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus 5 bis 40 % eines Tensids, 5 bis 50 % eines Polyacetalcarboxylatbuilders oder eines Gemisches von Polyacetalcarboxylat- mit Zeolithbuilder und 2 bis 20 % am Stickstoff höher alkyl-substituiertem Isostearamid.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die phosphatfrei ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amid ein am Stickstoff mit höherem Alkyl substituiertes Isostearamid ist, wobei das Alkyl 7 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, daß das Tensid ein anionisches Sulfat- oder Sulfonattensid ist, daß der Polyacetalcarboxylatbuilder ein durchschnittliches Molekulargewicht in dem Bereich von 3500 bis 10000 besitzt und daß der Zeolithbuilder ein hydratisierter Zeolith vom Typ A, X oder Y ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amid Kokoisostearamid (CISA) ist, daß das anionische Tensid ein höheres Alkylbenzolsulfonat ist, in dem die Alkylgruppe 10 bis 18 Kohlenstoffatome besitzt, daß das Polyacetalcarboxylat als Carboxylat Natriumcarboxylat aufweist, und daß der Zeolith ein Typ A Zeolith der Formel



ist, worin $x = 1$, y 0,8 bis 1,2 bedeutet, z für 1,5 bis 3,5 steht und w 0 bis 9 ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anionische Tensid ein höheres Alkylbenzolsulfonat mit einer linearen, 12 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylgruppe ist, und daß in dem Zeolith y etwa 1 bedeutet, z in dem Bereich von 2 bis 3 und w in dem Bereich von 2,5 bis 6 liegt.

5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 4, **gekennzeichnet durch** etwa 5 bis 30 % Natrium(lineares, höheres)alkylbenzolsulfonat, wobei das höhere Alkyl 12 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, 5 bis 40 % Polyacetalcarboxylatbuilder oder eine Mischung desselben mit Zeolithbuilder, 2 bis 20 % CISA, 2 bis 20 % Feuchtigkeit und, gegebenenfalls, als Rest Füllstoff(e) und/oder andere(n) Builder und/oder Hilfsstoff(e).

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **gekennzeichnet durch** 10 bis 25 % Natrium(lineares)tridecylbenzolsulfonat, 12 bis 30 % Polyacetalcarboxylatbuilder eines durchschnittlichen Molekulargewichtes in dem Bereich von 5000 bis 9000, oder eines Gemischs dieses Builders mit Zeolithbuilder, wobei mindestens 4 % der Zusammensetzung Polyacetalcarboxylatbuilder sind, 3 bis 15 % CISA, 3 bis 15 % Feuchtigkeit, 8 bis 20 % Natriumcarbonat, 5 bis 12 % Natriumsilikat mit einem $Na_2O:SiO_2$ -Verhältnis in dem Bereich von 1:1,6 bis 1:3,0, und 20 bis 35 % Natriumsulfat.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 13 bis 23 % Natrium(lineares)tridecylbenzolsulfonat, 13 bis 26 % Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder eines durchschnittlichen Molekulargewichtes von etwa 8000, 4 bis 13 % CISA, 4 bis 12 % Feuchtigkeit, 10 bis 18 % Natriumcarbonat, 5 bis 10 % Natriumsilikat mit einem $Na_2O:SiO_2$ -Verhältnis in dem Bereich von 1:2,0 bis 1:2,6 und 20 bis 30 % Natriumsulfat enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 13 bis 23 % Natrium(lineares)tridecylbenzolsulfonat, 13 bis 26 % eines Gemischs aus Natriumpolyacetalcarboxylatbuilder eines durchschnittlichen Molekulargewichtes von etwa 8000 und Typ A Zeolith in einem Verhältnis in dem Bereich von 1:2 bis 4:1, 4 bis 13 % CISA, 4 bis 12 % Feuchtigkeit, 10 bis 18 % Natriumcarbonat, 5 bis 10 % Natriumsilikat mit einem $Na_2O:SiO_2$ -Verhältnis in dem Bereich von 1:2,0 bis 1:2,6, und 20 bis 30 % Natriumsulfat enthält.

9. Verfahren zum Herstellen einer antistatischen, Builder enthaltenden, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch** Sprühtrocknen eines wässrigen Breis aus Tensid, Polyacetalcarboxylatbuilder oder Polyacetalcarboxylat- und Zeolithbuilder(n), Füllstoff und/oder anderem Builder und Wasser zu im wesentlichen kugelförmigen Körnchen mit Teilchengrößen in dem Bereich von 2,00 bis 0,149 mm und anschließendes Beschichten dieser sprühtrockneten Körner mit dem am Stickstoff höher aliphatisch substituierten Isostearamids.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55