



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 198 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: C 11 D 3/60  
C 11 D 1/66  
D 06 L 1/12

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

// (C 11 D 3/60, 3:04, 3:37)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1567/84</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 28.03.1984</p> <p>㉓ Priorität(en): 29.03.1983 US 480067</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.03.1987</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1987</p>	<p>㉗ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Steltenkamp, Robert John, Somerset/NJ (US) Ciallella, Loretta Kathleen, Colonia/NJ (US) Collins, Michael Allan, Aberdeen/NJ (US)</p> <p>㉙ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ Teilchenförmiges Textilwaschmittel.

⑤⑦ Das teilchenförmige Textilwaschmittel auf Basis nicht-ionischer Tenside und alkalischer Gerüststoffe enthält ein schmutzfreigebendes Polymer aus Polyethylterephthalat und Polyoxyethylterephthalat. Ebenfalls enthält es einen stabilisierenden Anteil eines Polyvinylpyrrolidons zum Stabilisieren des schmutzfreigebenden oder lösenden Polymeren in Anwesenheit eines alkalischen Builders.

Eben bevorzugtes Waschmittel enthält, bezogen auf das Gewicht, 5 bis 30 % eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung solcher Tenside, 30 bis 80 % eines wasserlöslichen alkalischen Buildersalzes oder einer Mischung solcher Salze, 0,5 bis 20 % des schmutzfreisetzen Polymeren oder einer Mischung solcher Polymerer und 0,1 bis 10 % Polyvinylpyrrolidon.

Verfahren zur Herstellung des Waschmittels sind beschrieben.

Das genannte Waschmittel kann zum gewerblichen Waschen von synthetischen organischen polymeren Faser-materialien verwendet werden, insbesondere von Polyester.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Teilchenförmiges Textilwaschmittel auf Basis nichtionischer Tenside und alkalischer Gerüststoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem schmutzfreigebenden Polymeren von Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat und einem stabilisierenden Anteil eines Polyvinylpyrrolidons zum Stabilisieren des schmutzfreigebenden Polymeren in Anwesenheit des alkalischen Builders.

2. Textilwaschmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung solcher Tenside, 30 bis 80 Gew.-% eines wasserlöslichen alkalischen Buildersalzes oder einer Mischung solcher Salze, 0,5 bis 20 Gew.-% des schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren oder einer Mischung solcher Polymerer und 0,1 bis 10 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon.

3. Textilwaschmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, dass das Buildersalz aus der Gruppe von Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat, Natriumpropylphosphat und Natriumcarbonat sowie Mischungen derselben ist, dass das schmutzfreisetzungsfördernde Polymere ein Molekulargewicht von 15 000 bis 50 000 hat, dass das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 1000 bis 10 000 besitzt, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten 2:1 bis 6:1 beträgt und dass das PVP wasserlöslich ist und ein Molekulargewicht von 5000 bis 200 000 besitzt.

4. Textilwaschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, dass der Builder Natriumtripolyphosphat mit Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 1:1,6 bis 1:3 ist, dass das schmutzfreisetzungsfördernde Polymere ein Molekulargewicht in dem Bereich von 19 000 bis 43 000 hat, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 2500 bis 5000 aufweist, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Bereich von 5:2 bis 5:1 liegt und worin das Molverhältnis von Ethylenoxid zu Phthalsäure mindestens 20:1 ist, dass das PVP ein Molekulargewicht von 10 000 bis 160 000 hat, dass das Waschmittel Wasser enthält und dass der Gehalt an nichtionischem Tensid, Phosphat, Silikat, schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren, Polyvinylpyrrolidon und Wasser jeweils, bezogen auf das Gewicht, von 10 bis 25%, 30 bis 70%, 3 bis 15%, 1 bis 10%, 0,2 bis 5% und 3 bis 15% beträgt.

5. Textilwaschmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und 6 bis 11 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, dass das schmutzfreisetzungsfördernde Polymere ein Molekulargewicht von 19 000 bis 25 000 besitzt, dass das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 3000 bis 4000 hat, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in den Polymeren 3:1 bis 4:1 ist und dass das Molverhältnis von Ethylenoxid zum Phthalsäureanteil 20:1 bis 30:1 beträgt, dass das Natriumsilikat ein  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 1:2,0 bis 1:2,8 besitzt und dass das Polyvinylpyrrolidon ein Molekulargewicht von 10 000 bis 50 000 hat und der Gehalt an nichtionischem Tensid, Phosphat, Silikat, schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren, Polyvinylpyrrolidon und Wasser jeweils, bezogen auf das Gewicht, von 15 bis 22%, 40 bis 65%, 5 bis 13%, 2 bis 5%, 0,3 bis 2% und 5 bis 12% beträgt.

6. Textilwaschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekenn-

zeichnet, dass das schmutzfreisetzungsfördernde Polymere ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 22 000 hat, dass das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 hat, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in den Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zum Phthalsäureanteil darin etwa 22:1 ist, dass das Natriumsilikat ein  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von etwa 1:2,4 besitzt, dass das Molekulargewicht des Polyvinylpyrrolidons etwa 10 000 ist und der Gehalt an nichtionischem Tensid, Phosphat, Silikat, schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren, Polyvinylpyrrolidon und Wasser jeweils, bezogen auf das Gewicht, etwa 21%, 54%, 10%, 3%, 0,5% und 9% ist, wobei der Rest Hilfsstoffe einschliesslich Enzyme, optische Auheller, Farb- und Duftstoff sind.

7. Verfahren zum Herstellen eines Textilwaschmittels nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Mischung des alkalischen Builders zu getrockneten Teilchen sprühgetrocknet wird, dass zu den sprühgetrockneten Builderteilchen das nichtionische Tensid in flüssigem Zustand gegeben wird, welches das schmutzfreigebende Polymere und das PVP enthält, wobei das nichtionische Tensid, das schmutzfreigebende Polymere und das Polyvinylpyrrolidon an den sprühgetrockneten Builderteilchen absorbiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, dass das Buildersalz aus der Gruppe von Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat, Natriumpropylphosphat und Natriumcarbonat sowie Mischungen derselben ist, dass das schmutzfreigebende Polymere ein Polymeres von Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht von 15 000 bis 50 000 ist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 1000 bis 10 000 aufweist und wobei das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten 2:1 bis 6:1 ist, dass das Polyvinylpyrrolidon wasserlöslich ist und ein Molekulargewicht von 5000 bis 200 000 besitzt, dass die Anteile an nichtionischem Tensid, Buildersalz, schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren und PVP jeweils, bezogen auf das Gewicht, 5 bis 30%, 30 bis 80%, 0,5 bis 20% und 0,1 bis 10% betragen und dass das schmutzfreigebende Polymere und das Polyvinylpyrrolidon in dem nichtionischen Tensid gelöst sind, das im wesentlichen wasserfrei ist, wobei diese Lösung eine Temperatur in dem Bereich von 40 bis 90 °C besitzt und auf die Buildersalzteilechen gesprüht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols von 12 bis 16 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, dass der Builder Natriumtripolyphosphat mit Natriumsilikat mit einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 1:2,0 bis 1:2,8 ist, dass das schmutzfreigebende Polymere ein Molekulargewicht von 19 000 bis 43 000 hat, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 2500 bis 5000 besitzt, dass das Molverhältnis der Polyethylenterephthalat- zu den Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten 5:2 bis 5:1 ist und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil mindestens 20:1 ist, dass das Polyvinylpyrrolidon ein Molekulargewicht von 10 000 bis 160 000 besitzt, dass Wasser anwesend ist und der jeweilige Gehalt an nichtionischem Tensid, Phosphat, Silikat, schmutzfreigebendem Polymeren, Polyvinylpyrrolidon und Wasser in der Zusammensetzung, bezogen auf das Gewicht, von 10 bis 25%, 30 bis 70%, 3 bis 15%, 1 bis 10%, 0,2 bis 5% und 3 bis 15% beträgt, dass die sprühgetrockneten Builderteilchen und die Teilchen

der Zusammensetzung Grössen der Nummern 10 bis 100 der US-Siebreihe und -Schüttdichten in dem Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> aufweisen, dass die Lösung des Schmutz freisetzenden Polymeren und das PVP in dem im wesentlichen wasserfreien, flüssigen, nichtionischen Tensid eine Temperatur von 50 bis 80 °C aufweist, wenn sie auf die Builderteilchen aufgesprüht und von diesen absorbiert wird, und dass diese Teilchen während des Aufsprühens in Bewegung gehalten werden.

10. Verfahren zum Herstellen des Textilwaschmittels nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Mischung des alkalischen Builders zu getrockneten Teilchen sprühgetrocknet wird, dass auf diese sprühgetrockneten Builderteilchen das nichtionische Tensid in flüssigem Zustand gebracht wird, welches von den sprühgetrockneten Builderteilchen absorbiert wird, dass PVP in einem flüssigen Medium auf die Teilchen des Schmutz freigebenden Polymeren gebracht wird und die so erhaltenen Teilchen mit den das nichtionische Tensid enthaltenden Builderteilchen vermischt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid mit einem 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden höheren Fettalkohol ist, dass das Buildersalz aus der Gruppe von Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat, Natriumpyrophosphat und Natriumcarbonat sowie Mischungen derselben ist, dass das Schutz freigebende Polymere ein Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht von 15 000 bis 50 000 ist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 1000 bis 10 000 besitzt und das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten 2:1 bis 6:1 beträgt, dass das Polyvinylpyrrolidon wasserlöslich ist und ein Molekulargewicht von 5000 bis 200 000 besitzt, dass die Anteile an nichtionischem Tensid, Buildersalz, Schmutz freigebenden Polymeren und PVP jeweils, bezogen auf das Gewicht, in den Bereichen von 5 bis 30%, 30 bis 80%, 0,5 bis 20% und 0,5 bis 10% liegen, dass das nichtionische Tensid im wesentlichen wasserfrei ist und eine Temperatur in dem Bereich von 40 bis 90 °C aufweist, dass das PVP in einem Lösungsmittel gelöst ist, wenn es auf die Teilchen des Schmutz freigebenden Polymeren aufgebracht wird und dass das Lösungsmittel von dem mit Polyvinylpyrrolidon behandelten Schmutz freigebenden Polymeren entfernt wird, bevor dieses Polymere mit den absorbiertes nichtionisches Tensid enthaltenden Builderteilchen vermengt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines 12 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisenden höheren Fettalkohols mit 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, dass der Builder Natriumtripolyphosphat mit Natriumsilikat mit einem Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>-Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 1:2,0 bis 1:2,8 ist, dass das Schmutz freisetzende Polymere ein Molekulargewicht von 19 000 bis 43 000 besitzt, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von 2500 bis 5000 hat, das Molverhältnis der Polyethylenterephthalat- zu den Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil mindestens 20:1 beträgt, dass das Polyvinylpyrrolidon ein Molekulargewicht von 10 000 bis 160 000 besitzt, dass Wasser anwesend ist, dass der Gehalt an nichtionischem Tensid, Phosphat, Silikat, Schmutz freigebendem Polymeren, Polyvinylpyrrolidon und Wasser in dem Waschmittel jeweils, bezogen auf das Gewicht, 10 bis 25%, 30 bis 70%, 3 bis 15%, 1 bis 10%, 0,5 bis 5% und 3 bis 15% beträgt, dass die sprühgetrockneten Builderteilchen und die Waschmittelteilchen Grössen in den

Bereichen der Nummern 10 bis 100 US-Siebreihe und -Schüttdichten in den Bereichen von 0,4% bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> besitzen, dass das nichtionische Tensid eine Temperatur von 50 bis 80 °C aufweist und im wesentlichen wasserfrei ist, wenn es im flüssigen Zustand auf die sprühgetrockneten Builderteilchen aufgebracht wird, und dass das Aufbringen dieser flüssigen nichtionischen Tenside auf die Builderteilchen sowie des in Lösung befindlichen PVP auf die Schmutz freisetzenden polymeren Teilchen durch Sprühtrocknen dieser Flüssigkeiten auf die Oberflächen dieser Teilchen erfolgt, während dieselben in Bewegung gehalten werden.

13. Verfahren zum gewerblichen Waschen von synthetischen organischen polymeren Fasermaterialien ausserhalb der Textilindustrie, wobei denselben gleichzeitig schmutzfrei gebende Eigenschaften verliehen werden, dadurch gekennzeichnet, dass ein synthetisches Material mit einem wässrigen Medium gewaschen wird, das ein Textilwaschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 enthält.

Die Erfindung betrifft wertvolle Textilwaschmittel, geeignet, um synthetische organische polymere Fasermaterialien wie Polyester zu waschen und den damit gewaschenen Materialien schmutzabweisende oder schmutzfreisetzende Eigenschaften zu verleihen. Das erfindungsgemässe teilchenförmige Waschmittel enthält ein Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymer als schmutzabweisende Substanz, ein nichtionisches Tensid, einen alkalischen Builder, der die schmutzabweisende Wirkung des schmutzabweisenden Materials bei Kontakt mit einem solchen während der Lagerung vermindern kann und eine stabilisierende Menge eines Polyvinylpyrrolidons (PVP), um die schmutzabweisenden Eigenschaften des schmutzabweisenden Copolymeren trotz der Anwesenheit des alkalischen Builders aufrechtzuerhalten.

In den US-Patentanmeldungen S.N. 396 637 und 396 761 wurden Builder enthaltende, nichtionische Waschmittel beschrieben, die einen bevorzugten Typ eines schmutzabweisenden oder schmutzfreisetzenden Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymeren enthalten. Wenn Polyester- oder Polyester-Baumwoll-Mischgewebe und aus solchen Geweben hergestellte Gegenstände mit den beschriebenen Produkten gewaschen wurden, erhielten sie schmutzabweisende Eigenschaften, so dass, wenn sie anschliessend mit einem lipophilen Material wie z.B. schmutzigem Motoröl verschmutzt werden, derartiger Schmutz leicht beim Waschen von dem Gewebe entfernt werden kann, unabhängig davon, ob mit dem erfindungsgemässen Reinigungsmittel oder mit einem üblichen Waschmittel gewaschen wird. In US-Patentanmeldung S.N. 396 762 wird gelehrt, dass der erwähnte Typ des schmutzabweisenden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat in geschmolzenem nichtionischen Tensid gelöst und die Lösung auf absorbierende sprühgetrocknete Builderkügelchen gesprüht werden kann. Die beschriebenen Waschmittel und das Verfahren zur Herstellung derselben sind wertvoll. In manchen Fällen jedoch, z.B. wenn der Builder alkalisch ist, kann seine Anwesenheit die Fähigkeit der schmutzabweisenden Polymeren, in den erwähnten Waschmitteln nach dem Lagern bei Zimmertemperaturen und insbesondere nach dem Lagern bei erhöhten Temperaturen den Schmutz abzuweisen, nachteilig beeinflussen. Dies scheint auf die Hydrolyseempfindlichkeit des die Schmutzabweisung fördernden Polymeren zurückzugehen. Es wurde nun gefunden, dass, wenn PVP, vorzugsweise ein gewisser Typ, d.h. Molekulargewichtsbereich desselben, in dem Waschmittel in innigem Kontakt mit dem schmutzab-

weisenden Polymeren anwesend ist oder dasselbe bedeckt, die Fähigkeit des ein solches Polymeres enthaltenden Waschmittels, den Schmutz nach der Lagerung abzuweisen, im Vergleich mit einem ähnlichen Produkt ohne PVP signifikant verbessert ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein teilchenförmiges, nichtionisches Tenside und Builder enthaltendes Waschmittel verfügbar zu machen, das sich dazu eignet, synthetische organische polymere Fasermaterialien zu waschen und denselben schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein teilchenförmiges Textilwaschmittel auf Basis nichtionischer Tenside und alkalischer Gerüststoffe vorgeschlagen, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an einem schmutzfrei gebenden Polymeren von Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat und einem stabilisierenden Anteil eines Polyvinylpyrrolidons zum Stabilisieren des schmutzfrei gebenden oder lösenden Polymeren in Anwesenheit des alkalischen Builders.

Es ist bevorzugt, dass das wasserlösliche alkalische Buildersalz Natriumtripolyphosphat, normalerweise Pentanatriumtripolyphosphat ist, das von Natriumsilikat begleitet sein kann, dass ein bestimmter Typ des Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Polymeren angewandt wird, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit Ethylenoxid ist, und dass das PVP wasserlöslich ist und ein Molekulargewicht innerhalb eines bestimmten Bereichs aufweist. In den Zusammensetzungen der Erfindungen können auch begrenzte Mengen an Wasser und Hilfsstoffen anwesend sein. In dem Rahmen der Erfindung fallen auch Verfahren zum Herstellen der beschriebenen stabilisierten schmutzabweisenden Tensid-Zusammensetzungen oder Waschmittel und Verfahren zum Waschen mit denselben ausserhalb der Textilindustrie.

Obwohl verschiedene nichtionische Tenside mit ausreichenden physikalischen Eigenschaften angewandt werden können, einschliesslich Kondensationsprodukten von Ethylenoxid und Propylenoxid miteinander und mit hydroxylhaltigen Basen wie Nonylphenol und Alkoholen vom Oxotyp, ist es zur Erzielung bester Ergebnisse am meisten bevorzugt, dass das nichtionische Tensid ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid mit einem höheren Fettalkohol ist. In diesen bevorzugten Produkten besitzt der höhere Fettalkohol 10 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 15 oder 16 Kohlenstoffatome, und das nichtionische Tensid kann 3 bis 20 oder 30 Ethylenoxidgruppen pro Mol enthalten, vorzugsweise von 6 bis 11 oder 12. Am meisten bevorzugt ist ein nichtionisches Tensid, in dem der höhere Fettalkohol 12 bis 15 oder 12 bis 14 Kohlenstoffatome besitzt und 6 oder 7 bis 11 Mole Ethylenoxid enthält. Solche Tenside werden beispielsweise als Alfonic 1214-60C von der Conoco Division von E.I. DuPont de Nemours, Inc. und als Neodole 23-6.5 und 25-7 von der Shell Chemical Company verkauft. Zu den besonders vorteilhaften Eigenschaften dieser Verbindungen gehören ausser der guten Reinigungskraft gegenüber öligen und fettigen Flecken auf dem Waschgut und hervorragender Verträglichkeit mit den im erfindungsgemässen Mittel enthaltenen schmutzabweisenden Polymeren ein vergleichsweise niedriger Schmelzpunkt, der noch deutlich über Zimmertemperatur liegt, so dass sie als Flüssigkeit auf Basiskügelchen aufgesprüht werden können, die nach dem Eindringen in die Kügelchen schnell fest wird (Fp liegt gewöhnlich in dem Bereich von 40 bis 55 °C).

Mehrere Builder und Kombinationen derselben, welche die Waschwirkung der(s) nichtionischen Tenside(s) effektiv vervollständigen und diese Wirkung verbessern, enthalten gewöhnlich sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Builder. Von den wasserlöslichen Buildern, die bevorzugt am erfindungsgemässen Mittel eingesetzt werden, und zwar vor-

zugsweise als Gemisch, können sowohl anorganische als auch organische Builder verwendet werden. Unter den bevorzugten anorganischen wasserlöslichen Buildern sind Beispiele für die Besten: verschiedene Phosphate, vorzugsweise Polyphosphate wie die Tripolyphosphate und Pyrophosphate, insbesondere die Natriumtripolyphosphate und Natriumpyrophosphate, z.B. Pentanatriumpolyphosphat, Tetranatriumpyrophosphat; Natriumcarbonat, vorzugsweise als Sodaasche; und Natriumsilikat sowie Mischungen derselben. Das Natriumsilikat besitzt normalerweise ein  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 1:1,6 bis 1:3, vorzugsweise 1:2,0 bis 1:2,4 oder 1:2,8, z.B. 1:2,4. Von den wasserlöslichen anorganischen Buildersalzen werden die Phosphate im allgemeinen in grösserer Menge mit einer geringeren Menge an Natriumsilikat angewandt, das Carbonat kann mit Bicarbonat und oft mit einer geringeren Menge an Natriumsilikat verwendet werden, während das Silikat selten allein verwendet wird. Anstatt die einzelnen Polyphosphate anzuwenden, ist es manchmal bevorzugt, Mischungen von Natriumpyrophosphat und Natriumtripolyphosphat in Gewichtsverhältnissen von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:5 bis 5:1, einzusetzen. Natürlich sollte berücksichtigt werden, dass es während des Vermischens im Seifenmischer und Sprühtrocknen zu Änderungen in der chemischen Struktur des Phosphats kommen kann, so dass das Endprodukt etwas von den in den Mischer gegebenen Komponenten abweichen kann.

Da die erwähnten wasserlöslichen Builder alkalische Materialien sind, ergibt sich meist eine Alkalität, bei der eine 1%ige wässrige Lösung der Tensid-Zusammensetzung einen pH in dem Bereich von 8,5 bis 12, z.B. 10,0 aufweist. Diese Alkalität hilft der Tensid-Zusammensetzung, verschiedene Schmutzarten von der Wäsche zu entfernen und sie in Suspension zu halten, hat aber auch einen negativen Effekt, indem sie den Abbau des angewandten schmutzabweisenden Polymeren begünstigt und somit jene Polymeren beeinträchtigt, die den gewaschenen Materialien die schmutzabweisenden Eigenschaften verleihen.

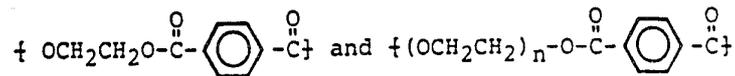
Da Polyester lipophil sind, unabhängig davon, ob sie allein oder in Gemischen mit Baumwolle verwendet werden, haben sie das Bestreben, lipophilen Schmutz anzuziehen und festzuhalten, der sich infolgedessen noch nach dem Waschen, Spülen und Trocknen auf der Wäsche befinden kann. Deshalb ist es besonders wichtig, den Fasern der zu waschenden Materialien die schmutzabweisenden Eigenschaften zu verleihen, wenn es Polyesterfasern sind, damit das Waschen effektiv ist. Dass einem solchen Material ein Maximum an schmutzabweisenden Eigenschaften vermittelt wird, ist vor allem deshalb wichtig, weil in den vergangenen Jahren viele Kleidungsstücke und andere waschbare Haushaltwaren aus Polyestern oder Polyester gemischen hergestellt worden sind. Daher sollte allen Zersetzungstendenzen des angewandten schmutzabweisenden Polymeren entgegengewirkt werden. Die Feststellung, dass eine bestimmte Substanz (PVP) das in dem erfindungsgemässen Mittel enthaltene schmutzabweisende Polymere stabilisiert, ist somit von Bedeutung.

Das die Schmutzabweisung begünstigende Polymere, das einen wesentlichen Bestandteil der Waschmittel der Erfindung darstellt, ist ein Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Polymeres, das in Wasser dispergierbar und aus nichtionisches Tensid und einen Builder enthaltendem Waschwasser auf synthetische organische polymere Fasermaterialien, insbesondere auf Polyester und Polyester mischungen, ablagerbar ist, um denselben schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen, während sie gleichzeitig in ihrer Trageigenschaften angenehm bleiben und den Feuchtigkeitsdurchlass durch die Kleidung nicht oder jedenfalls nicht signifikant hindern. Es hat sich gezeigt, dass solche Polyester

bzw. Polymeren Anitwiederablagerungseigenschaften besitzen und oft die Entfernung von Flecken von Trägern unterstützen. Sie haben das Bestreben, Schmutz, insbesondere ölige oder fettigen Schmutz, während des Waschens und Spülens in Wasser dispergieren zu halten, so dass er nicht wieder auf die Wäsche ausgefällt wird. Beispiele hierfür sind Copolymeren von Ethylenglykol oder anderen geeigneten Lieferanten des Ethylenoxidanteils, Polyoxyethylenglykol und der Terephthalsäure oder ein geeigneter Lieferant des Terephthalsäureanteils. Die Copolymeren können auch als Kondensationsprodukte von Polyethylenterephthalat angesehen werden, die manchmal als Polyethylenterephthalatpolymeres und Polyoxyethylenterephthalat bezeichnet werden. Die Mengen an diesen Säuren oder Lieferanten von solchen zusätzlichen Anteilen in dem Reaktionsgemisch und die entsprechenden Anteile in dem fertigen Polymeren machen meist

weniger als 10 Gew.-% jeder der gesamten Phthalsäureanteile aus, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% derselben.

Das Molekulargewicht des Polymeren liegt gewöhnlich in dem Bereich von 15 000 bis 50 000, bevorzugt 19 000 bis 43 000 und besonders bevorzugt 19 000 bis 25 000, z.B. bei etwa 22 000. Solche Molekulargewichte sind gewichtsmässige durchschnittliche Molekulargewichte, im Unterschied zu zahlenmässigen durchschnittlichen Molekulargewichten, die im Fall der vorliegenden Polymeren häufig niedriger sind. Bei den angewandten Polymeren hat das Polyoxyethylen bevorzugt ein Molekulargewicht in dem Bereich von 1000 bis 10 000, insbesondere 2500 bis 5000, besonders bevorzugt 3000 bis 4000, z.B. etwa 3400. Bei solchen Polymeren liegt das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten (bei Betrachtung als solche Einheiten)



in gewöhnlich dem Bereich von 2:1 bis 6:1, bevorzugt von 5:2 bis 5:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 4:1, z.B. bei etwa 3:1. Das Verhältnis von Ethylenoxid zum Phthalsäureanteil in dem Polymeren kann mindestens 10:1 und oft 20:1 oder mehr betragen, vorzugsweise liegt es innerhalb des Bereichs von 20:1 bis 30:1, besonders bevorzugt 22:1. Es ist somit ersichtlich, dass das Polymere im wesentlichen als ein modifiziertes Ethylenoxidpolymeres angesehen werden kann, in dem der Phthalsäureanteil nur einen geringeren Teil ausmacht, gleichgültig, ob man auf molarer oder Gewichtsbasis rechnet. Es wird als überraschend angesehen, dass das Polymere bei Anwesenheit einer so geringen Menge an Polyethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat in demselben dem Polymeren des Polyesterfaserträgers (oder anderen Polymeren, an denen es haftet, z.B. Polyamiden) genügend ähnlich ist, um darauf während des Waschens, Spülens und Trocknens festgehalten zu werden. Das für das Waschmittel der Erfindung angegebene Polymere lagert sich jedoch, wie durch Vergleichsversuche und verschiedene Waschtaste zur Messung der Schmutzabweisung gezeigt wurde, wirksam auf den gewaschenen synthetischen Stoffen, insbesondere Polyestern ab und verbessert deren Fähigkeit, durch Waschen mit einem Builder und nichtionisches Tensid enthaltenden Waschmittel oder einem anderen Reinigungsmittel von öligem Schmutz befreit zu werden. Es wird vermutet, dass die erhöhte Hydrophilizität oder Hydrophilierung (hydrophilicity) des Polymeren aufgrund des grossen Anteils der darin enthaltenen hydrophilen Ethylenoxidreste für die hervorragenden schmutzabweisenden Eigenschaften, die es dem Material vermittelt, auf dem es abgelagert wird, verantwortlich sein und dadurch auch das Zusammenwirken mit dem Builder enthaltenden nichtionischen Tensid verbessert sein könnte.

erhalten werden können. Es fällt jedoch ebenfalls in den Rahmen der Erfindung, geordnetere Copolymeren anzuwenden, wie die, die man durch Umsetzung von Komponenten vorbestimmter oder bekannter Kettenlängen oder Molekulargewichte erhält, um Polymere herzustellen, die als Blockcopolymeren oder nicht statistische Copolymeren bezeichnet werden können. Pfropfpolymeren sind ebenfalls möglich.

Die beschriebenen Materialien sind von verschiedenen Lieferanten erhältlich, die Produkte eines von ihnen werden im folgenden ausführlicher beschrieben. Geeignete Copolymeren zur Herstellung der Waschmittel der Erfindung werden von Alkaryl Chemicals, Inc. verkauft. Handelsprodukte dieser Firma, die mit Erfolg zur zufriedenstellenden Herstellung von die Schmutzabweisung fördernden Waschmitteln verwendet wurden, werden unter dem Handelsnamen Alkaryl QCJ und Alkaryl QCF, früher Quaker QCF, früher Quaker QCJ und Quaker QCF verkauft. Produkte dieser Firma, die in begrenzten Mengen verfügbar sind und als 2056-34B und 2056-41 bezeichnet werden, haben sich ebenfalls als akzeptabel erwiesen. Das QCJ-Produkt, das normalerweise als wässrige Dispersion geliefert wird, ist auch als im wesentlichen trockener Festkörper verfügbar (QCF). In wasserfreiem Zustand oder mit einem geringen Feuchtigkeitsgehalt (vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% Feuchtigkeit) sieht es aus wie ein hellbraunes Wachs und besitzt ein Molverhältnis von Ethylenoxid zum Phthalsäureanteil von etwa 22:1. In einer 16 Gew.-%igen Dispersion in Wasser ist die Viskosität bei 100 °C etwa 96 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Das 2056-41-Polymeren ist wie ein hartes hellbraunes Wachs und weist ein Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Anteil von etwa 16:1 bei einer Viskosität von 265 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> auf. Das 2056-34B-Polymeren ist ein hartes braunes Wachs mit einem Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Anteil von etwa 10,9:1, seine Viskosität ist unter denselben Bedingungen wie oben erwähnt etwa 255 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Je höher das Molekulargewicht des Polymeren, desto geringer kann das Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Anteil desselben sein bei noch zufriedenstellender Verbesserung der Schmutzabweisung in den erfindungsgemässen Waschmitteln. Die QCJ- und QCF-Polymeren ergeben durch Differentialthermoanalyse Schmelzpunkte von etwa 50 bis 60 °C (wobei jedoch geringe Mengen dieser Produkte bis zu Temperaturen von 100 °C fest bleiben), durch Carboxylanalyse 5 bis 30 Äquivalente/10<sup>6</sup>g und einen pH von 6 bis 8 in destilliertem Wasser bei einer Konzentration von 5 Gew.-%. Die Molekulargewichte (Gewichtsdurchschnitt) liegen bevorzugt in dem Bereich von 20 000 bis 25 000, und das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat: Polyoxyethylentere-

Polymeren sind in verschiedenen Literaturstellen, Texten und Patentschriften angegeben, beispielsweise in Journal of Polymer Science, Band 3, Seiten 609-630 (1948); Journal of Polymer Science, Band 8, Seiten 1-22 (1951); Fibers From Synthetic Polymers, von Hill, veröffentlicht von Elsevier Publishing Company, New York, New York (1953), Seiten 320-322; GB-PS 1 088 984 und 1 119 367 sowie US-PS 3 557 039, 3 893 929 und 3 959 230. Keine dieser Literaturstellen offenbart jedoch das Waschmittel der Erfindung. Solche Polymeren können als statistisch aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalathälften zusammengesetzt angesehen werden, wie sie z.B. durch Umsetzung von Polyethylenterephthalat (z.B. Spinnqualität) und Polyoxyethylenterephthalat oder durch Umsetzung von Ethylenglykol, Polyoxyethylenglykol und deren Säure(oder Methylester)-Vorläufern

phthalat-Einheiten ist etwa 74:26. Alle drei erwähnten Produkte sind wasserlöslich oder im wesentlichen in warmen oder heissem Wasser (40 bis 70 °C) löslich oder zumindest leicht dispergierbar und können als Substanzen mit hohem Molekulargewicht bezeichnet werden, das über 15 000 liegt, im allgemeinen in dem Bereich von 19 000 bis 43 000, häufig bevorzugt von 19 000 bis 25 000, z.B. bei etwa 22 000. Wenn im erfindungsgemässen Mittel die Mengenanteile des schmutzabweisenden Polymeren angegeben werden, so auf der Basis des Polymeren einschliesslich allem darin Ungelösten (das als schmutzabweisendes oder freisetzendes Mittel weniger aktiv sein kann). Im Idealfall ist das angewandte schmutzabweisende Polymer zu 100% wasserlöslich.

Zum Aufbringen in «Lösung» auf Materialien oder zur Zugabe in Lösung zu einem Waschmittel in Waschwasser können die beschriebenen Copolymeren normalerweise in wässriger Dispersion angewandt werden. In solchen Dispersionen kann eine grenzflächenaktive Substanz anwesend sein, um die Dispersion gleichförmig zu halten. Normalerweise beträgt die Konzentration des Polymeren in dem wässrigen Medium 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, z.B. 16 Gew.-%, und das ist die Konzentration, mit der die erwähnten handelsüblichen Produkte normalerweise geliefert werden, wenn eine flüssige Form gewünscht wird. Obwohl flüssige Dispersionen oder Lösungen des Polymeren in einem Lösungsmittel bei direkten Zugaben des Polymeren zu dem Medium, in dem die Stoffe behandelt werden sollen, angewandt werden können, liegt es, wenn das Polymere einem teilchenförmigen Waschmittel einverleibt werden soll, vorzugsweise als wasserfreier teilchenförmiger Festkörper mit einer Teilchengrösse ähnlich der der anderen Bestandteile des Waschmittels vor. Alternativ dazu kann es auf sprühgetrockneten Kügelchen der anderen Bestandteile feinverteilt und pulverisiert vorliegen. Bei bevorzugten Verfahren der Einverleibung in ein Waschmittel kann das Polymere in dem nichtionischen Tensid gelöst und auf Basiskügelchen gesprüht oder mit Trägern geprillt bzw. granuliert und mit den Basiskügelchen vermischt werden. Es wurde gefunden, dass das Polymere nicht einem wässrigen Seifenmischer-Ansatz, der ein anionisches Tensid- und/oder Buildersalz enthält, zugegeben werden sollte und nicht in Anwesenheit von Feuchtigkeit mit wasserlöslichem Buildersalz in Kontakt gebracht werden sollte, besonders nicht bei erhöhter Temperatur. Zur Herstellung eines freifliessenden teilchenförmigen Produkts soll das Polymere daher normalerweise im wesentlichen trocken sein oder einen sehr geringen Gehalt an Wasser aufweisen. Die Anwendung eines solchen Produktes ermöglicht auch die Herstellung von Basiskügelchen mit normalem Wassergehalt, ohne dass deren Wassergehalt nennenswert durch späteres Aufsprühen einer wässrigen Dispersion des Polymeren auf die Kügelchen erhöht wird.

Das angewandte PVP hat sich als wirksam bei der Stabilisierung der beschriebenen schmutzabweisenden Polymeren in Anwesenheit von alkalischen Buildern erwiesen, insbesondere in Anwesenheit von Natriumtripolyphosphat, das gegebenenfalls zusammen mit Natriumsilikat vorliegt. Ein solches PVP hat im allgemeinen ein Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 200 000, bevorzugt 10 000 bis 160 000 und besonders bevorzugt 10 000 bis 50 000. In manchen Fällen jedoch hat sich PVP mit einem Molekulargewicht über 200 000 als wertvoll erwiesen, wenn auch nicht so wirksam wie die Verbindungen in den angegebenen Bereichen. So wirkt PVP mit einem Molekulargewicht von etwa 360 000 einigermassen stabilisierend, ist jedoch unwirtschaftlich angesichts der überlegenen Ergebnisse, die man mit den Produkten mit niedrigerem Molekulargewicht erzielt. Ein bevorzugter Lieferant für PVP ist die GAF Corporation, New York, N.Y., und die bevorzugten Handelsprodukte der Firma werden unter den

Bezeichnungen K-15 (M.-G. = 10 000), K-30 (M.-G. = 40 000) und K-60 (M.-G. = 160 000) verkauft. Ihr K-90-Produkt hat ein Molekulargewicht von etwa 360 000. Alle beschriebenen Produkte sind wasserlöslich und darüber hinaus löslich in geschmolzenem nichtionischen Tensid des im erfindungsgemässen Mittel bevorzugt angewandten Typs (ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit Ethylenoxid).

In den erfindungsgemässen Waschmitteln können zusätzlich verschiedene geeignete Hilfsstoffe anwesend sein, wie Enzym in Pulverform, das die Zersetzung von Flecken und anderen Verschmutzungen und damit ihre Entfernung fördert, wodurch es mit dem schmutzfreisetzenden Polymeren zusammenwirkt; Duftstoffe; fluoreszierende Aufheller; Farben, Farbstoffe und in Wasser dispergierbare Pigmente wie Ultramarinblau; Bacterizide; Fungizide und Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit. Einige dieser Substanzen können in den Seifenmischer zugegeben werden, so dass sie Teile der Basiskügelchen werden, einige von ihnen werden nachher zugesetzt. Es können anorganische Füllstoffe, z.B. Natriumsulfat und Natriumchlorid, angewandt werden, ihre Mengen sind vorzugsweise jedoch beschränkt. Ein Grund dafür ist, dass festgestellt wurde, dass Natriumsulfat mit den anwesenden Polymeren leicht in nachteiliger Weise reagiert. Es können sowohl proteolytische als auch amylolytische Enzyme angewandt werden, z.B. Alcalase, hergestellt von Novo Industri A/S und Maxazyme, die beide alkalische Proteasen (Subtilisin) sind.

Bei den Waschmitteln der Erfindung beträgt der Anteil des nichtionischen Tensides vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 oder 18 bis 22 Gew.-%, z.B. 20 oder 21 Gew.-%. Die Gesamtmenge des wasserlöslichen alkalischen Builders beträgt vor allem 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-%. Wenn die Builder, wie es bevorzugt ist, Natriumtripolyphosphat und Natriumsilikat sind, liegen sie bevorzugt jeweils in Mengen von 30 bis 70 Gew.-% und 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 65 Gew.-% und 5 bis 13 Gew.-%, z.B. 54 und 10 Gew.-% vor. Die Menge des die Schmutzabweisung fördernden Polymeren beträgt im allgemeinen 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, z.B. 3 Gew.-%. Der Wassergehalt des Produkts liegt gewöhnlich bei 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt bei 3 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 5 bis 12, z.B. bei 9 Gew.-%. Einzelne Hilfsstoffe machen vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% der Zusammensetzung aus, wobei eine Obergrenze von 5 Gew.-% besonders bevorzugt und 2 bis 3 Gew.-% häufig nicht überschritten werden und die Gesamtmenge der Hilfsstoffe möglichst nicht mehr als 25 Gew.-% ausmacht, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 5 bis 10 Gew.-% des Mittels gehalten wird. Natürlich kann die Anwendung von Mischungen einzelner Komponenten des erfindungsgemässen Mittels mit zugehörigen Hilfsstoffen oft erwünscht sein. Gegebenenfalls anwesende pulverförmige Enzyme können in einer Konzentration in dem Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.-% anwesend sein. Solche pulverförmigen Enzyme sind im Handel als Aktivenzym mit Trägermaterial erhältlich, z.B. als Maxazyme 375.

Die Waschmittel können, wenn sie vorher hergestellt und vor der Anwendung gelagert waren oder unmittelbar vor der Anwendung hergestellt wurden, in verdünnter wässriger Lösung oder Dispersion in dem Waschwasser verwendet werden, um voll synthetische Materialien einschliesslich Polyester, Baumwollsynthetikgemische einschliesslich Baumwollpolyestermischungen, Baumwolle, Nylonmaterialien und Mischungen dieser Materialien zu waschen. Im allgemeinen beträgt das Trockengewicht der zu waschenden Materialien

etwa 2 bis 15 oder 20 Gew.-% des Gewichts des wässrigen Waschmediums, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%. Das Waschen erfolgt gewöhnlich unter Bewegen während einer Zeitspanne von 5 Minuten bis ½ Stunde oder 1 Stunde, oft während 10 bis 20 Minuten. Nach dem Waschen können die Materialien gespült, im allgemeinen mehrere Male, und dann getrocknet werden, z.B. in einem automatischen Wäschetrockner. Das Waschwasser hat normalerweise eine Temperatur von etwa 10 bis 95 °C, bevorzugt 15 bis 60 °C oder 20 bis 50 °C, besonders bevorzugt 40 bis 50 °C. Die Konzentration des Waschmittels oder der äquivalenten Komponenten (falls diese dem Waschwasser separat zugegeben werden soll) kann 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%, z.B. 0,06 oder 0,13 Gew.-% betragen. Die Waschmittel besitzen eine Schüttdichte in dem Bereich von 0,2 oder 0,4 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>, z.B. 0,65 g/cm<sup>3</sup>. Diese Waschmittel einer derart bevorzugten Schüttdichte werden normalerweise bei einer Konzentration von etwa ¼ Becher oder etwa 40 g pro Waschvorgang angewandt, wobei der Waschbottich etwa 64 Liter Wasser bei Maschinen fasst, die von oben beladen werden, und etwa 27 bis 30 Liter bei Maschinen, die von vorne beladen werden. Bei einer Waschmaschine europäischen Typs, in der mit höheren Waschmittelkonzentrationen, mit geringeren Wassermengen und bei höheren Wassertemperaturen gearbeitet wird, kann es bevorzugt sein, zur Erzielung einer optimalen Ablagerung des Polymeren auf den gewaschenen Materialien die Waschttemperaturen zu senken. Der obere Teil des angegebenen breiten Bereichs für das Waschmittel kann als geeignet für europäische Waschbedingungen angesehen werden, wogegen der entsprechende mittlere und der untere Teil für Waschmaschinen und Bedingungen des «amerikanischen», von vorne zu beladenden Typs geeignet ist, wobei die Konzentration bei den von vorne zu beladenden Maschinen häufig geringer ist als die bei den von oben zu beladenden Maschinen.

Die Mengenanteile der einzelnen Aktivbestandteile der erfindungsgemässen Waschmittel im Waschwasser sind normalerweise 0,001 bis 0,14 Gew.-% nichtionisches Tensid, 0,006 bis 0,40 Gew.-% Builder, 0,0001 bis 0,10 Gew.-% schmutzfreisetzendes Mittel und 0,00002 bis 0,5 Gew.-% PVP. Vorzugsweise sind die Mengen jeweils 0,003 bis 0,2 Gew.-%, 0,02 bis 0,05 Gew.-%, 0,0003 bis 0,01 und 0,00006 bis 0,006 Gew.-%. Bei Anwesenheit von Tripolyphosphat und Natriumsilikat im Waschwasser sind die normalen Prozentsätze der wichtigen Bestandteile der erfindungsgemässen Waschmittel im Waschwasser vorzugsweise 0,0006 bis 0,040% nichtionisches Tensid, 0,017 bis 0,12% Natriumtripolyphosphat, 0,002 bis 0,23% Natriumsilikat, 0,0008 bis 0,009% schmutzabweisendes Polymeres und 0,00013 bis 0,004% PVP, wobei die bevorzugten Bereiche jeweils 0,009 bis 0,013%, 0,024 bis 0,039%, 0,003 bis 0,008%, 0,001 bis 0,003% und 0,0002 bis 0,0012% sind, bezogen auf das Gewicht.

Die Basiskügelchen, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittel verwendet werden können, werden vorzugsweise aus einem Seifenmischeransatz sprühgetrocknet, der normalerweise 40 bis 70 oder 75 Gew.-% Feststoffe, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% enthält, wobei der Rest Wasser ist, vorzugsweise entionisiertes Wasser wie oben beschrieben, jedoch kann Leitungswasser ebenfalls verwendet werden. Dieser Ansatz wird vorzugsweise hergestellt, indem nach und nach die verschiedenen Bestandteile desselben so zugegeben werden, dass man dabei einen sehr gut mischbaren, leicht pumpbaren und nicht härtenden Sprühansatz zum Sprühtrocknen erhält. Die Reihenfolge der Zugabe dieser Substanzen kann je nach den Umständen variiert werden. Bei Anwendung von «härtbaren» Seifenmischeransätzen ist es sehr erwünscht, die gegebenenfalls zuzusetzende Silikatlösung zuletzt, und wenn nicht zuletzt, zumindest nach der Zugabe

sämtlicher Substanzen oder Hilfsstoffe zuzugeben, die die Gelbildung oder das «Erstarren» verhindern wie Zitronensäure und Magnesiumsulfat. Normalerweise ist es vorzuziehen, zuerst das gesamte oder im wesentlichen das gesamte Wasser in den Seifenmischer zu geben, bevorzugt bei etwa der Verarbeitungstemperatur und dann die gegebenenfalls hinzuzufügenden Hilfsstoffe und andere beständige Nebenbestandteile zuzugeben, einschliesslich Pigmente und fluoreszierende Aufheller und anschliessend den grössten Teil des oder der Builder einschliesslich Phosphatbuilder und Silikatbuilder. Bei diesen Zugaben wird normalerweise jeder Bestandteil vor der Zugabe des nächsten gründlich eingemischt, jedoch können die Zugabemethoden je nach den Umständen variiert werden, um, wenn es tunlich erscheint, Bestandteile gleichzeitig zuzusetzen. Manchmal kann die Zugabe eines Bestandteils in zwei oder mehreren Stufen erfolgen, und manchmal können verschiedene Bestandteile vor der Zugabe vorgemischt werden, um das Vermischen zu beschleunigen. Im Normalfall steigen mit der Zugabe der Substanzen die Mischgeschwindigkeit und die Mischleistung.

Die Temperatur des wässrigen Mediums in dem Seifenmischer ist gewöhnlich bei etwa Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur, normalerweise im Bereich von 20 bis 80 °C, bevorzugt 75 oder 80 °C und besonders bevorzugt 40 bis 70 oder 80 °C. Das Erwärmen des Mediums des Mischers kann die Auflösung der wasserlöslichen Salze der Mischung fördern und damit die Mischbarkeit erhöhen, jedoch kann das Erwärmen, wenn es im Mischer erfolgt, die Herstellungsgeschwindigkeit verlangsamen. Temperaturen über 80 °C und manchmal auch die über 70 °C werden häufig vermieden wegen der möglichen Zersetzung eines oder mehrerer Bestandteile des Mischeransatzes, z.B. Natriumbicarbonat. In manchen Fällen erhöhen niedrigere Mischertemperaturen auch die Obergrenzen des Feststoffgehalts des Mischers, wahrscheinlich wegen der Insolubilisierung der normalerweise gelierenden oder erstarrenden Bestandteile. Solche Probleme zeigen sich nicht, wenn der Hauptbuilder ein Polyphosphat ist.

Die Mischzeiten im Seifenmischer zur Erzielung guter Sprühansätze können weitgehend variieren, von nur 5 Minuten bei kleinen Mischern und Sprühansätzen mit grösserem Feuchtigkeitsgehalt bis zu 4 Stunden. Die Mischzeiten, die erforderlich sind, um alle Bestandteile des Mischeransatzes im wesentlichen homogen in einem Medium zusammenzubringen, können nur 10 Minuten sein, in manchen Fällen jedoch bis zu 1 Stunde in Anspruch nehmen, obwohl 30 Minuten eine bevorzugte Obergrenze ist. Wenn man alle derartigen Initialmischzeiten zählt, dauern die Mischzeiten normalerweise 15 Minuten bis 2 Stunden, z.B. 20 Minuten bis 1 Stunde, wobei jedoch der Mischeransatz beweglich, nicht geliert oder erhärtet sein soll, und zwar mindestens 1 Stunde lang, vorzugsweise 2 Stunden und besonders bevorzugt 4 Stunden oder noch länger nach vollendeter Herstellung des Ansatzes. Diese Gemische sind mindestens 4 Stunden beständig. Wenn Polyphosphat der Hauptbuilder ist, erstarren sie in dieser Zeit nicht. Wenn Carbonat-Silikat-Gemische angewandt werden, ist ein Antihärtungsmittel anwesend wie Zitronensäure plus Magnesiumsulfat, um das Härten hinauszuzögern.

Der gemischte Sprühansatz, der das Buildersalz bzw. die Buildersalze und die anderen Komponenten in gleichförmiger Verteilung gelöst oder teilchenförmig enthält, kann in üblicher Weise in einen Sprühtrocknungsturm befördert werden, der normalerweise neben dem Mischer angeordnet ist. Man lässt den Sprühansatz z.B. vom Boden des Mischers in eine positive Verdrängungspumpe tropfen, die ihn unter hohem Druck durch Sprühdüsen an das obere Ende eines üblichen Sprühturms (Gegenstrom oder Gleichstrom) sprüht,

in dem die Tropfen der Aufschlammung oder des Sprühsatzes durch ein heisses, trocknendes Gas fallen, meistens Verbrennungsprodukte von Heizöl oder Naturgas, wobei die Tropfen unter Ausbildung der gewünschten Kügelchenform getrocknet werden. Beim Trocknen werden gewöhnlich absorptive Kügelchen hergestellt, die besonders zur Absorption von erhitztem nichtionischen Tensid in flüssigem Zustand geeignet sind, das auf sie anschliessend gesprüht werden kann.

Nach dem Trocknen kann das Produkt zu der gewünschten Grösse gesiebt werden, z.B. auf Nr. 10 bis 60 oder 100 US-Siebreihe, und ist damit bereit, um mit dem nichtionischen Tensid besprüht zu werden.

Obwohl die Beschreibung im wesentlichen die Herstellung von sprühgetrockneten anorganischen Buildersalz-Basiskügelchen beinhaltet, die auch aus verschiedenen bereits erwähnten Gründen bevorzugt sind, zum Beispiel wegen der erwünschten Schüttdichte, Gleichförmigkeit, Fließfähigkeit sowie der Festigkeit der Sorptionseigenschaften, ist es auch möglich, andere äquivalente oder im wesentlichen äquivalente Basiskügelchen anzuwenden, wie Agglomerate, Gemische, Granulate, Mahlgut, Prills, d.h. Teilchen, die man durch Prillen erhält, oder geschnittene Fasern. Das nichtionische Tensid soll gewöhnlich bei erhöhter Temperatur vorliegen, z.B. bei 40 bis 90 °C, vorzugsweise bei 50 bis 80 °C, zum Beispiel bei 55 °C, um zu gewährleisten, dass es flüssig ist. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur ist es jedoch erwünschtermassen fest und ähnelt oft einem wachsartigen Festkörper. Selbst wenn das nichtionische Tensid bei Zimmertemperatur geringfügig klebt, führt dies nicht notwendigerweise zu einer schlechten Fließfähigkeit des Endprodukts, da es unter die Kügelchenoberfläche dringt, also in die Kügelchen hinein. Wachsartige Tenside sind aber bevorzugt. Das nichtionische Tensid kann auf die sich bewegenden oder umwälzenden Basiskügelchen in an sich bekannter Weise in Form eines Sprays oder in Tropfenform aufgebracht werden. Das Enzympräparat (hier als Enzym bezeichnet, obwohl es tatsächlich auch noch ein Trägermaterial enthält), das schmutzabweisende Polymere, PVP und andere pulverisierte Hilfsstoffe können aufgestaubt oder mit den Builderbasisteilchen vermischt werden. Anschliessend können Duftstoffe und alle anderen zuzugebenden Flüssigkeiten zu einem geeigneten Zeitpunkt vor oder nach der bzw. den Zugabe(n) der pulverförmigen Substanz(en) aufgesprüht werden.

Das nichtionische Tensid kann auf die absorbierenden Basisbuilderkügelchen aufgesprüht werden, und dann können das die Schmutzabweisung fördernde Polymere und das PVP zusammen zugegeben werden, wobei das schmutzabweisende Polymere durch das PVP gegen die Abbauwirkung der alkalischen Builderbasiskügelchen stabilisiert wird. Diese Stabilisierungswirkung des PVP wird dann erzielt, wenn das schmutzfreisetzungsfördernde Polymere und das PVP miteinander in Kontakt sind, vorzugsweise dann, wenn auch der Kontakt zwischen dem schmutzabweisenden Polymeren und dem alkalischen Builder verhindert oder verringert wird. Zwei spezielle Methoden zur Einverleibung von nichtionischem Tensid, schmutzabweisendem Polymeren und PVP in das Produkt sind besonders wirksam und bevorzugt. Die bevorzugtere Methode besteht darin, einen wässrigen Seifenmischersprühsatz des alkalischen Buildersalzes sprühzutrocknen, wobei getrocknete absorbierende Teilchen gebildet werden, die formelmässigen Anteile an schmutzfreisetzendem Polymeren und PVP in dem in flüssigem Zustand befindlichen nichtionischen Tensid zu lösen und die Lösung des schmutzfreisetzenden Polymeren und PVP in dem nichtionischen Tensid auf die Oberflächen der alkalischen Builderkügelchen aufzusprühen oder in anderer Weise wirksam zu verteilen. Bei dieser Methode ist es höchst erwünscht, dass das nichtionische Ten-

sid völlig oder im wesentlichen wasserfrei ist, normalerweise enthält es weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% Wasser. Es ist bevorzugt, dass das nichtionische Tensid eine Temperatur in dem Bereich von 40 bis 90 °C aufweist, besonders bevorzugt 50 bis 80 °C, wobei das normalerweise feste und wachsartige Tensid geschmolzen ist und das die Schmutzabweisung fördernde Polymere und das PVP in ihm in den formelmässigen Anteilen gelöst sind. Die Basiskügelchen werden vorzugsweise auch erwärmt und z.B. in einem geeigneten Mischer in Bewegung gehalten, beispielsweise in einer sich drehenden Längstrommel oder Röhre, die etwas geneigt ist, zum Beispiel 5 bis 10° von der Horizontalen. Die Sprühtröpfchen sollen vorzugsweise eine Grösse aufweisen, wie sie von einer typischen Sprühkanone gebildet wird, wobei der Durchmesser normalerweise in dem Bereich von etwa 0,01 bis 1 mm ist. Das Sprühen und Vermischen kann nur 2 Minuten in Anspruch nehmen, normalerweise ist eine Zeit von 5 bis 10 Minuten erwünscht. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass, obwohl das Aufsprühen des flüssigen nichtionischen Tensids auf die Basiskügelchen das schmutzabweisende Polymere in engen Kontakt mit diesen Kügelchen und den alkalischen Buildersalzen bringt, aus denen die Kügelchen bestehen, das die Schmutzabweisung fördernde Polymere bei der Lagerung, sogar bei etwas erhöhten Temperaturen, offensichtlich aufgrund der Anwesenheit des PVP beständig bleibt. Vergleiche mit anderen schmutzabweisenden Waschmitteln ähnlicher Formulierungen, jedoch ohne das PVP, zeigen, dass die erfindungsgemässen Mittel hinsichtlich ihrer bleibenden Schmutzabweisung weit überlegen sind.

Bei einem anderen bevorzugten Verfahren zum Herstellen eines Waschmittels der Erfindung wird das PVP in einem flüssigen Medium wie Wasser, einem geeigneten Alkohol, zum Beispiel Methanol, oder einem geeigneten flüchtigen chlorierten organischen Lösungsmittel wie Methylchlorid gelöst. Erwünschte Konzentrationen des PVP in dem Lösungsmittel liegen normalerweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-%, wobei höhere Konzentrationen bevorzugt sind, wenn die Lösungsmittelentfernung ein Problem ist, z.B. wenn Wasser angewandt wird. Dann kann das in dem Lösungsmittel gelöste PVP auf das teilchenförmige, die Schmutzabweisung fördernde Polymere aufgebracht werden, und zwar mit einer Geschwindigkeit, dass das PVP in der formelmässigen gewünschten Menge auf das schmutzfreisetzungsfördernde Mittel gelangt. Wenn zum Beispiel das fertige Waschmittel 3 Gew.-% schmutzabweisendes Polymeres und 0,5 Gew.-% PVP enthalten soll, wird gewöhnlich eine hinreichende Menge PVP-Lösung auf die Teilchenoberflächen des schmutzabweisenden Polymeren gesprüht oder in anderer Weise aufgebracht, dass ein Zwischenprodukt mit etwa 86 Gew.-% schmutzabweisendem Polymeren und etwa 14 Gew.-% PVP gebildet wird. Die Teilchengrössen des schmutzabweisenden Polymeren liegen bevorzugt in demselben Bereich wie die gewünschten Grössen der Builderteilchen mit nichtionischem Tensid der fertigen Tensidzusammensetzung, doch können andere Teilchengrössen ebenfalls verwendet werden, wenn sie auch nicht so vorteilhaft sind und sich möglicherweise in einem gewissen Ausmass von den Tensid-Builderteilchen absondern. Diese Tensid-Builderteilchen können durch Aufsprühen des formelmässigen Anteils an geschmolzenem nichtionischen Tensid auf die absorbierenden Buildersalzbasiskügelchen in einer ähnlichen Weise, wie vorher beschrieben, hergestellt werden. Dann werden die beiden Teilchenarten im allgemeinen miteinander vermengt, die Formulierung ist fertig. Bei dem Waschmittel wird das die Schmutzabweisung fördernde Polymere vorzugsweise vor der zersetzenden Wirkung des alkalischen Buildersalzes geschützt. Die Anwesenheit des nichtio-

nischen Tensids auf dem Buildersalz, das wesentliche Teile der Oberflächen desselben bedeckt, hilft darüber hinaus, schädliche Wechselwirkungen zu verhindern.

Wenn man z.B. das PVP auf die Basiskügelchen (mit nichtionischem Tensid und schmutzabweisendem Polymeren) und auf die Teilchen des schmutzabweisenden Polymeren bringt, schützt das PVP das schmutzabweisende Polymere vor dem alkalischen Builder und verbessert darüber hinaus das Produkt noch in anderer Weise. PVP besitzt wertvolle Antiwiederausfällungs-Eigenschaften, und es wurde festgestellt, dass es die Entfernung von Flecken aus der Wäsche begünstigt. In den erfindungsgemässen Waschmitteln trägt es zur Schmutzabweisung besonders bei etwa Zimmertemperaturen in einem Ausmass bei, das grösser ist, als man der Stabilisierung des die Schmutzabweisung fördernden Polymeren zuschreiben kann. Eine Beschichtung mit dem PVP hilft, die Tensidzusammensetzung vor den Einwirkungen atmosphärischer Feuchtigkeit zu schützen. Jedoch ist PVP leicht in Waschwasser löslich, was zu einer schnellen Auflösung und Verteilung der Waschmittelkomponenten führt. Obwohl viele andere Produkte getestet wurden, hat man bei keinem die vorteilhaften Wirkungen von PVP gefunden, nicht einmal bei anderen wasserlöslichen polymeren Amidien.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, wobei sich, wenn nicht anders angegeben, alle Teile auf das Gewicht beziehen und die Temperaturen auf Grad Celsius.

Beispiel 1	%
Pentatriumtripolyphosphat	54,3
Neodol 23-6.5 (Kondensationsprodukt von etwa 6,5 Molen Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit durchschnittlich zwischen 12 und 13 Kohlenstoffatomen pro Mol)	20,7
Natriumsilikat ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$ )	9,58
Feuchtigkeit	9,05
Die Schmutzabweisung förderndes Polymeres (ein Polyethylenterephthalat Polyoxyethylenterephthalat-Copolymeren, mit einem MG von etwa 22 000, wobei das Polyoxyethylen ein MG von etwa 3400 besitzt, das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten etwa 3:1 und das Verhältnis von Ethylenoxid zu Phthalsäure etwa 22:1 ist, verkauft von Alkaril Chemicals, Inc. als Alkaril QCF)	3,00
Proteolytisches Enzym (Maxazyme)	1,32
Fluoreszierender Aufheller (Tinopal 5BM)	1,26
Polyvinylpyrrolidon (GAF Corporation K-15)	0,50
PVP mit einem MG von etwa 10 000	0,20
Duftstoff	0,05
Farbstoff (Blau, Mischung Nr. 5)	0,05
Farbstoff (polares Brillantblau)	0,04
	100,00

Nach dem folgenden Verfahren wird ein teilchenförmiges, nichtionisches Tensid und Builder enthaltendes Waschmittel der obigen Formulierung hergestellt, das zum Waschen von synthetischen organischen polymeren Fasermaterialien wie Polyestern und Polyester-Baumwollgemischen geeignet ist und denselben schmutzabweisende Eigenschaften verleiht. Zuerst werden Basiskügelchen von Tripolyphosphat und Silikat hergestellt, indem das Tripolyphosphat als feinteiliges Pulver in Wasser dispergiert und der formelmässige Anteil (9,58%) an wasserfreiem Silikat in Form einer 47,5%igen Feststofflösung hinzugegeben wird, wobei die Feststoffkonzentration des Seifenmischeransatzes etwa 55% beträgt. Das angewandte Wasser ist entionisiert, kann jedoch manchmal durch Leitungswasser ersetzt werden, vorausgesetzt, dass seine

Härte geringer ist als 300 ppm, ausgedrückt als Calciumcarbonat. Fluoreszierende Aufheller und ähnliche Farbstoffe wie z.B. die blauen Farbstoffe, die in dem Mischer genügend beständig sind, werden bevorzugt ebenfalls dem Mischer zugesetzt. Der Mischeransatz wird bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 60 bis 70 °C gehalten, das Vermischen erfolgt kontinuierlich. Das Vermischen einschliesslich Zugeben und Zutropfen, was beides während des Mischens erfolgt, erfordert normalerweise etwa 20 Minuten bis 1 Stunde, kann jedoch eine längere Zeitspanne in Anspruch nehmen, bis zu 4 Stunden oder mehr, da die Phosphat-Silikat-Farbstoff-Aufheller-Dispersion bzw. Lösung nicht dazu neigt, in dem Mischer zu erstarren.

Nach hinreichendem Vermischen zur Herstellung eines im wesentlichen gleichförmigen Sprühansatzes, der häufig vorzugsweise fluoreszierende Aufheller und Farbstoffe enthält, wobei während des Vermischens ein Teil der Feuchtigkeit verdunstet und gegebenenfalls wieder ergänzt werden kann, lässt man das Gemisch aus dem Mischer zu einer Pumpe tropfen, die es mit einem Druck von etwa 21 kg/cm<sup>2</sup> in den obersten Teil eines Gegenstromsprühsturms pumpt, in dem die Anfangstrockentemperatur etwa 430 °C und die Endlufttemperatur etwa 105 °C ist. Die erhaltenen Basiskügelchen besitzen nach dem Abkühlen eine Schüttdichte von etwa 0,5 g/cm<sup>3</sup> und eine Teilchengrösse in dem Bereich der Nummern 10 bis 100 US-Siebreihe. Sie können gesiebt werden, um einen solchen Bereich oder ein teilchenförmiges Produkt mit kleineren Teilchen, z.B. Sieb Nr. 10 bis 60 zu erhalten. Der Feuchtigkeitsgehalt des Produkts beträgt etwa 12,1%. Die Basiskügelchen sind freifliessend (im allgemeinen mit einem Durchsatz [flow rate] von 80%), nicht klebrig, ausreichend porös, doch mit festen Oberflächen und sind in bedeutenden Mengen an flüssigem nichtionischem Tensid (und gelöstem QCF und PVP) leicht zu absorbieren, ohne nennenswert klebrig zu werden.

Die sprühgetrockneten Basiskügelchen werden nach dem Abkühlen gesiebt, damit im wesentlichen alle (über 95% und oft über 98%) in dem Bereich der Siebnummern 10 bis 100 der US-Siebreihe liegen und mit einer Lösung von QCF und PVP in wasserfreiem nichtionischen Tensid in formelmässigen Anteilen des Endprodukts besprüht. So werden 0,5 Teile PVP und 3 Teile QCF in 20,7 Teilen Neodol 23-6,5, das im wesentlichen wasserfrei ist und eine Temperatur von etwa 71 °C aufweist, gelöst und auf die Oberflächen sich umwälzender Basisbuilderkügelchen gesprüht, vorzugsweise während die Kügelchen in einer sich drehenden Trommel vermischt werden, die eine Längstrommel oder ein zur Horizontale mit einem Winkel von etwa 8° geneigtes Rohr sein kann. Die Sprühröpfchen besitzen grösstenteils Teilchengrössen in dem Bereich von 0,1 bis 1 mm, und das Sprühen wird so durchgeführt, dass sich eine Durchsatzzeit in dem Sprühmischer von etwa 10 bis 20 Minuten ergibt, wobei Enzym und Duftstoffe nach dem das PVP und QCF enthaltenden nichtionischen Tensid in den Mischer gegeben werden. Die erhaltenen Teilchen der Tensidzusammensetzung besitzen nach dem Abkühlen eine Schüttdichte von etwa 0,65 g/cm<sup>3</sup>. Das Produkt sieht gut und regelmässig aus, ist freifliessend und nicht staubend.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zum gewerblichen Waschen von synthetischen organischen polymeren Fasermaterialien ausserhalb der Textilindustrie, wobei denselben gleichzeitig schmutzfrei gebende Eigenschaften verliehen werden. Dabei wird ein synthetisches Material mit einem wässrigen Medium gewaschen, das ein erfindungsgemässes Textilwaschmittel enthält.

Die erfindungsgemässen Textilwaschmittel sind hervorragende Grobwaschmittel und besonders zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen geeignet, wobei sie der Wäsche gleichzeitig schmutzabweisende

Eigenschaften verleihen. Wenn sie z.B. bei einer Temperatur von etwa 45 bis 50 °C und bei einer Konzentration von etwa 0,05 bis 0,15%, z.B. 0,06% in einer Waschmaschine mit einem Fassungsvermögen von 64 Liter zum Waschen von normalen Füllungen aus 100% Polyester und 65% Polyester-/35% Baumwollgewebe im Haushalt oder in gewerblichen Wäschereien verwendet werden, zeigen sie sowohl bei den von oben als auch bei den von vorne zu beladenden Typen oder bei den bei höheren Temperaturen und Konzentrationen arbeitenden Waschmaschinen europäischen Typs die hervorragenden Wascheigenschaften, die man von den enthaltenen Bestandteilen erwarten würde, zusätzlich jedoch fördern sie signifikant die Schmutzfreisetzung und -abweisung dieser Materialien. Sie sind auch sehr zufriedenstellend beim Waschen von Nylon-, Baumwolle-, Acetat- und Mischungen von Fasermaterialien und begünstigen die Schmutzfreisetzung auch bei diesen Materialien, wenn auch nicht in demselben grossen Ausmass wie bei den Polyestern. Bei den mit den Waschmitteln der Erfindung durchgeführten Tests zur Prüfung von Waschwirkung und Schmutzabweisung wurde eine von oben zu beladende Waschmaschine der General Electric Company oder ein Terg-O-Tometer bei einer Waschttemperatur von etwa 45 °C und einer Wasserhärte von 200 ppm als Calciumcarbonat oder Carbonat mit einer Mischung von Calcium und Magnesiumionen verwendet. Die Testwaschzeiten betragen alle etwa 10 bis 15 Minuten, das Gewichtsverhältnis von Wäsche zu Wasser war etwa 1:10. Die Gegenstände wurden zweimal automatisch gespült und dann in einem automatischen Wäschetrockner oder mit einer geeigneten anderen Vorrichtung getrocknet.

Die Anwesenheit des PVP in dem erfindungsgemässen, die Schmutzfreisetzung fördernden Polymeren stabilisiert das schmutzfreisetzende Polymere signifikant. Sowohl bei Betrachtung mit dem menschlichen Auge als auch bei Reflektometerbestimmungen ist evident, dass beim Waschen eine bessere Schmutzfreisetzung erzielt wird, wenn ein das schmutzfreisetzende Polymere und das PVP enthaltendes Waschmittel, die nach 2 bis 4 Wochen Lagerung bei erhöhter Temperatur zur Behandlung von Polyestern und Polyester-Baumwollgemischen verwendet wird, verglichen mit demselben Produkt, bei dem das PVP weggelassen wurde (also nicht in das nichtionische Tensid mit dem QCF einverleibt wurde), das jedoch gelagert und in derselben Weise angewandt wurde. Zur besseren Stabilisierung des schmutzfreisetzenden Polymer- oder Polyesterpromotors (polyester soil release promoter) sollte das Verhältnis von PVP zu der schmutzfreisetzenden Substanz in dem Bereich von 1:15 bis 1:2 oder 1:1, vorzugsweise 1:10 bis 1:3, z.B. 1:5 oder 1:6 sein. Der die Schmutzabweisung fördernde Effekt nimmt bei wiederholtem Waschen mit den erfindungsgemässen Waschmitteln – gewöhnlich bis zu fünf Wäschen des gewaschenen Materials – an Signifikanz zu.

Zusätzlich zu der Feststellung der verbesserten Schmutzfreisetzung beim Waschen normaler mit Ölen oder Fetten verschmutzter Wäsche zeigen Vergleichstests, in denen schmutziges Motorenöl auf Materialproben aus Polyester und Polyester-Baumwollgemisch aufgebracht wurde, nachdem diese Proben mit den erfindungsgemässen Waschmitteln oder mit Vergleichsprodukten (der gleichen Zusammensetzung wie die der Erfindung, jedoch ohne PVP) gewaschen wurden, eine verbesserte Unterstützung der Schmutzfreisetzung der erfindungsgemässen Produkte, wobei sowohl die erfindungsgemässen als auch die Vergleichsprodukte vor der Waschbehandlung der Proben bei erhöhten Temperaturen, z.B. 4 Wochen bei 45 °C, gelagert worden sind. Bei derartigen Tests stellten Fachleute eine verbesserte Schmutzentfernung beim Waschen mit einem erfindungsgemässen oder Vergleichsprodukt fest, wobei jeweils zuerst behandelt und dann mit dem

Öl verschmutzt wurde, und diese Ergebnisse wurden durch Reflektometerprüfungen der gewaschenen Stoffe bestätigt. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Polyesterestmaterialien mit den erfindungsgemässen und den Vergleichs-  
5 waschmitteln gewaschen, mit schmutzigem Motorenöl verunreinigt und dann mit einem handelsüblichen Waschmittel gewaschen wurden, wie z.B. einem phosphatverstärkten anionischen Waschmittel vom FAB-Typ.

Wenn Formulierungen abweichend von den obigen hergestellt werden, wobei die Mengen an schmutzfreisetzenden Polymeren und an PVP plus oder minus 20% und plus oder minus 50% geändert werden, werden ähnliche Ergebnisse erzielt, wobei jedoch mit den grösseren Mengen an PVP (und an schmutzfreisetzendem Polymeren) die schmutzfreisetzenden Effekte nach der Lagerung aufgrund der verbesserten  
15 Stabilität des QCF besser sind. Wenn solche Änderungen in den Builder-, nichtionischen Tensid- (bei Neodolen 25-7 und 23-3) und Enzymkomponenten vorgenommen werden, wobei man die Formulierungen in den angegebenen Bereichen hält,  
20 erhält man in ähnlicher Weise wertvolle Produkte mit verbesserten schmutzfreisetzenden Eigenschaften trotz Lagerung – vorausgesetzt PVP ist anwesend. Auch wenn das PVP ausgetauscht wird durch K-30 oder K-60, bekommt man eine hervorragende Stabilisierung von QCF, mit K-90 jedoch wird die  
25 Stabilität geringer. Die beschriebenen Ergebnisse erhält man auch, wenn man andere Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymere anwendet, vorausgesetzt, dass die Molekulargewichte und Mengenverhältnisse in den in der Beschreibung angegebenen Bereichen liegen.

#### 30 Beispiel 2

Bei Herstellung der die Zusammensetzungen von Beispiel 1 durch Sprühtrocknen der Basiskügelchen und Absorption eines erwärmten Sprays (bei 55 °C) eines nichtionischen  
35 Tensids, Beschichten von QCF-Teilchen im Siebbereich 10 bis 100 mit PVP (K-15) unter Bildung von Teilchen in diesem Bereich und Vermischen der beiden teilchenförmigen Ausgangszusammensetzungen in den geeigneten Mengenverhältnissen, erhielt man ein stabilisiertes Waschmittel mit verbesserter Schmutzfreisetzung. Die angewandte PVP-Lösung hatte eine Konzentration von etwa 15% in Methanol, Wasser oder Methylchlorid und wurde so aufgebracht, dass sie sich in dem formelmässigen Anteil von PVP auf dem QCF ablagerte. Anstelle eines geeigneten Trommelmischers wurde ein Flüssigbettrockner (Aeromatic Co.) zum Beschichten der QCF-Teilchen mit PVP und zum Abdampfen des Lösungsmittels angewandt.

Obwohl die beschriebene Beschichtungsmethode wertvoll ist und die erhaltenen Produkte hinsichtlich Schüttdichte,  
50 Reinigungskraft und der Freisetzung oder Abweisung von lipophilen Verschmutzungen sowie andere guten physikalischen Eigenschaften vergleichbar mit den Produkten von Beispiel 1 sind, ist die in Beispiel 1 beschriebene Absorptionsmethode bevorzugt, da sie keine zusätzliche Ausrüstung oder  
55 andere Verfahrensschritte erforderlich macht als das Mischen in einem Behälter zur Auflösung von QCF und PVP in dem nichtionischen Tensid. Auch sind keine Massnahmen zur Rückgewinnung des Lösungsmittels erforderlich, und Wasser muss nicht abgedampft werden.

#### 60 Beispiel 3

Ergebnisse wie die der Beispiele 1 und 2 lassen sich auch durch Anwendung anderer Zusammensetzungen erreichen, wobei die Bestandteile dem Waschwasser bei den normalen  
65 Waschttemperaturen und angegebenen Konzentrationen getrennt zugegeben werden können. Die gewaschenen (und behandelten) Polyester und Polyester-Baumwollmischgewebe erhalten hervorragende schmutzfreisetzende Eigenschaften.

Wenn das QCF oder eine ähnliche schmutzfreisetzende Substanz z.B. getrennt von dem alkalischen Buildersalz ist, besteht natürlich keine oder nur wenig Notwendigkeit, die schmutzfreisetzende Substanz zu stabilisieren. Dennoch ist es sogar in diesen Fällen möglich, in hervorragender Weise schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen, wobei dieselben Waschbedingungen angewandt werden wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben und wobei das PVP zur Fleckentfernung und Schmutzdispersion beiträgt, wodurch die Wascheigenschaften des Waschmittels weiterhin verbessert werden.

Die teilchenförmigen Waschmittel können in Flüssigkeiten wie konzentriertere wässrige Lösungen, z.B. mit 5 bis 25 Teilen Feststoffen in Wasser oder einem Wasser und Alkohol enthaltenden Lösungsmittel angewandt werden. Diese sind besonders wertvoll zur Vorbehandlung vor dem Waschen von Teilen und Kleidungsstücken, die am meisten durch ölige Substanzen verschmutzt sind. Eine derartige Anwendung verhindert eine nachfolgende schwer zu entfernende Verschmutzung und ist besonders für Hemdkragen und Manschetten, Arbeitshandschuhe und beispielsweise Schürzen geeignet. Die Anwesenheit von PVP ist hilfreich zur Stabilisierung solcher Flüssigpräparate, wenn diese jedoch kurz vor der beabsichtigten Verwendung hergestellt werden, kann eine derartige Stabilisierung nicht nötig sein.

Bei den obigen Formulierungen können zahlreiche Abwandlungen vorgenommen werden, wobei andere nichtionische Tenside, andere Builder und Builderkombinationen,

andere Polymere zur Beschleunigung der Schmutzfreisetzung und andere Arten von PVP wie in der Beschreibung angegeben verwendet werden können. Auch können die verschiedenen Mengenanteile innerhalb der gegebenen Bereiche geändert werden. Es ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen so wirksam und so beständig sind, trotz der Lagerung bei erhöhten Temperaturen, da PVP extrem wasserlöslich ist und man nicht erwartet haben würde, dass es die schmutzfreisetzende Substanz gegenüber der atmosphärischen Feuchtigkeit «isoliert», von der man annehmen würde, dass sie in Anwesenheit von wasserlöslichem alkalischem Salz den Abbau der schmutzfreisetzenden Substanz bewirkt. Auch würde man, wenn man das nichtionische, die schmutzabweisende Substanz gelöst enthaltende Tensid auf den Basiskügelchen des alkalischen Buildersalzes ablagert, erwarten, dass das Zusammenbringen des alkalischen Materials und des QCF (oder QCJ) in engen Kontakt miteinander den Abbau der schmutzfreisetzenden Substanz begünstigen würde, sogar in Anwesenheit von PVP. Dies erfolgt nicht, wie oben beschrieben. Wegen der Wasserlöslichkeit des nichtionischen Tensids und seiner Hydrophilie jedoch würde man nicht erwarten, dass es den Kontakt des alkalischen Buildersalzes mit der schmutzfreisetzenden Substanz beschränken würde. Das heißt, die erfindungsgemäße Stabilisierung des die Schmutzabweisung und -freisetzung fördernden Polyestermaterials gegen alkalische Hydrolyse und Abbau durch PVP ist überraschend.