



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 657 145 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 11 D 3/37
C 11 D 1/66
C 11 D 11/00
D 06 L 1/12

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	3781/83	⑦③ Inhaber:	Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
②② Anmeldungsdatum:	08.07.1983		
③③ Priorität(en):	09.07.1982 US 396761 09.07.1982 US 396762 09.07.1982 US 396637	⑦② Erfinder:	Giordano, Sue Wilson, Trenton/NJ (US) Ciallella, Loretta Kathleen, Colonia/NJ (US) Wixon, Harold Eugene, New Brunswick/NJ (US)
②④ Patent erteilt:	15.08.1986		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1986	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Teilchenförmige, nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen.

⑤⑦ Die teilchenförmige nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen für synthetische organische Polymerfaserstoffe enthält

5 bis 30 Gew.-% synthetische organische nichtionogene Tenside,

30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside,

1 bis 20 Gew.-% Wasser und

0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren.

Das Polymer besteht aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat und fördert die Schmutzablösung. Es verleiht den mit der Waschmittelzusammensetzung gewaschenen Polymerfasern Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften. Das nichtionogene Tensid ist von den absorbierenden Builderteilchen absorbiert.

Ein Verfahren zur Herstellung der Waschmittelzusammensetzung ist beschrieben. Ebenfalls ist ein gewerbliches Verfahren zum Waschen synthetischer organischer Polymerfaserstoffe mit gleichzeitiger Ausrüstung dieser Faserstoffe mit die Schmutzauswaschbarkeit fördernden

Eigenschaften unter Verwendung der Waschmittelzusammensetzung beschrieben. Dabei behalten die gewaschenen Stoffe nach dem Trocknen ihre angenehme Tragbarkeit und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit bei.

PATENTANSPRÜCHE

1. Teilchenförmige nichtionische Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen für synthetische organische Polymerfaserstoffe, gekennzeichnet durch 5–30 Gew.-% synthetische organische nichtionogene Tenside, 30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das den mit der Waschmittelzusammensetzung gewaschenen Polymerfaserstoffen Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften verleiht, wobei das nichtionogene Tensid von den absorbierenden Builderteilchen absorbiert ist.

2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,2 bis 0,9 g/cm³ und eine Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 2,00 mm aufweist, dass sie als nichtionogenes Tensid 10 bis 25 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem niederen Alkylenoxid und einem höheren Fettalkohol, ausserdem eine entsprechende Menge des wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builders, 2 bis 15 Gew.-% Wasser und 1 bis 10 Gew.-% des die Schmutzablösung fördernden Polymeren mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000 und einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 65 °C enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats bei wenigstens 10:1 liegt.

3. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm³ aufweist und als nichtionogenes synthetisches organisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit 10 bis 20 C-Atomen enthält, dass der Builder ausgewählt ist aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitritolotriacetat und/oder Natriumsilikat und dass das die Schmutzablösung fördernde Polymere in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-% vorliegt, wobei das Polymere ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000 besitzt und das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 5000 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats bei wenigstens 15:1 liegt.

4. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 5 bis 30 Gew.-% synthetische organische nichtionogene Tenside, 30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,2 bis 0,9 g/cm³ und eine Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 2,00 mm aufweist, dass sie als nichtionogenes Tensid 10 bis 25 Gew.-% eines Kondensationsproduktes aus einem niederen Alkylenoxid und einem höheren Fettalkohol, ausserdem eine entsprechende Menge des was-

serlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builders, 2 bis 15 Gew.-% Wasser und 1 bis 10 Gew.-% des Polymeren, welches wasserdampfdurchlässig ist mit einem Molekulargewicht von 19 000 bis 43 000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 5000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats bei wenigstens 20:1 liegt.

6. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm³ aufweist und dass sie als nichtionogenes synthetisches organisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol mit 10 bis 20 C-Atomen enthält, dass der Builder ausgewählt ist aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitritolotriacetat und/oder Natriumsilikat und dass sie 2 bis 5 Gew.-% des Polymeren mit einem Molekulargewicht von 19 000 bis 25 000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 4000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 3:1 bis 4:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats im Bereich von 20:1 bis 30:1 liegt.

7. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm³ aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols enthält, der Wassergehalt im Bereich von 4 bis 12 Gew.-% liegt, als Builder eine Mischung aus 5 bis 15 Gew.-% Natriumcarbonat, 15 bis 30 Gew.-% Natriumbicarbonat und 20 bis 35 Gew.-% hydratisiertem kristallinen Natriumalumosilikat, jeweils bezogen auf die Grundzusammensetzung des Waschmittels, enthält, und das eingesetzte Polymer ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 22 000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats etwa 22:1 beträgt.

8. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm³ aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols aufweist, der Wassergehalt im Bereich von 2 bis 10 Gew.-% liegt, als Builder eine Mischung aus 15 bis 35 Gew.-% Natriumcarbonat, 20 bis 40 Gew.-% Natriumbicarbonat und 3 bis 15 Gew.-% Natriumsilikat mit einem Na₂O:SiO₂-Gewichtsverhältnis im Bereich von 1:2 bis 1:2,4 vorliegt und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 22 000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats etwa 22:1 beträgt.

9. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm³ aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols

mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols sowie Wasser im Bereich von 4 bis 12 Gew.-% enthält, als Builder eine Mischung aus 20 bis 35 Gew.-% hydratisiertem kristallinen Natriumalumosilikat, 15 bis 40 Gew.-% Natriumnitilotriacetat, 2 bis 10 Gew.-% Natriumsilikat und 1 bis 10 Gew.-% Natriumcarbonat, jeweils bezogen auf die Grundzusammensetzung, vorliegt und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 22 000 besitzt, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats etwa 22:1 beträgt.

10. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 bis 0,7 g/cm³ aufweist und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt eines höheren Fettalkohols mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol des höheren Fettalkohols sowie Wasser im Bereich von 4 bis 12 Gew.-% enthält, das als Builder eine Mischung aus 40 bis 75 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und 5 bis 15 Gew.-% Natriumsilikat, bezogen auf die Grundzusammensetzung, vorliegt und das Polymer ein Molekulargewicht von etwa 22 000 aufweist, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht von etwa 3400 besitzt und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxymethylenterephthalats etwa 22:1 beträgt.

11. Gewerbliches Verfahren zum Waschen von synthetischen organischen Polymerfaserstoffen und zur gleichzeitigen Ausrüstung dieser Polymerfaserstoffe mit die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Eigenschaften, wodurch die Stoffe nach dem Trocknen ihre angenehme Tragbarkeit und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit behalten, unter Verwendung der Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Polymerfaserstoffe in einem Waschmaschinenbottich in wässrigem Medium gewaschen werden, wobei das wässrige Medium 0,005 bis 0,15 Gew.-% synthetische organische nichtionogene Tenside, 0,03 bis 0,40 Gew.-% Builder für solche Tenside und 0,0005 bis 0,10 Gew.-% eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

12. Verfahren zur Herstellung einer die Schmutzauswaschbarkeit fördernden, teilchenförmigen, nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den entsprechenden Gewichtsmengen und mit dem entsprechenden Wassergehalt aller nachstehend genannten Komponenten zunächst Teilchen eines Builders oder einer Mischung von Buildern für das nichtionogene synthetische organische Tensid hergestellt werden, ein im wesentlichen wasserfreies, die Schmutzauswaschbarkeit förderndes Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat in dem im flüssigen Zustand befindlichen nichtionogenen Tensid gelöst und/oder dispergiert und die erhaltene Mischung aus flüssigem nichtionogenem Tensid und Polymeren auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, wobei sich das nichtionogene Tensid und das Polymer über diese Teilchen verteilen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymeres ein solches aus Polyethylenterephthalat

und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 8000 bis 60 000 eingesetzt wird, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Builderteilchen durch Mischen des Builders oder des Buildergemisches in einem wässrigen Medium und Sprühtrocknen der erhaltenen Mischung bei erhöhter Temperatur zu Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,149 bis 2,00 mm und mit einer Schüttdichte im Bereich von 0,2 bis 0,9 g/cm³ hergestellt werden, als nichtionogenes synthetisches organisches Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem niederen Alkylenoxid und einem höheren Fettalkohol und als Polymeres ein solches mit einem Molekulargewicht im Bereich von 19 000 bis 43 000 eingesetzt wird, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 5000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Polymeren im Bereich von 5:2 bis 5:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats bei wenigstens 15:1 liegt, dass das nichtionogene Tensid auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C erwärmt wird, bei der es flüssig wird, das Polymere mit einem Wassergehalt von weniger als 5 Gew.-% in dem erwärmten nichtionogenen Tensid gelöst und die Lösung auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, während diese Teilchen in einer rotierenden Trommelvorrichtung rollieren, wodurch sie der Sprühlösung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem immer neue Oberflächen darbieten.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein normalerweise festes nichtionogenes Tensid eingesetzt wird und der Anteil des in dem nichtionogenen Tensid gelösten Polymeren bei 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, liegt, wobei die Temperatur dieser Lösung bei 45 bis 55 °C liegt, während die Lösung auf die rollierenden Builderteilchen aufgesprüht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man sprühgetrocknete Kügelchen mit einem Gehalt an Wasser herstellt, wobei der Anteil des Builders in den sprühgetrockneten Kügelchen 60 bis 99 Gew.-% und der Wassergehalt der Kügelchen 1 bis 20 Gew.-% beträgt und der Builder aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitilotriacetat und/oder Natriumsilikat ausgewählt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung des Polymeren in dem nichtionogenen Tensid eingesetzt wird, die, bezogen auf die Gesamtlösung, 5 bis 20 Gew.-% Polymeres enthält, und dass 15 bis 30 Gew.-% Teile dieser Lösung auf jeweils 85 bis 70 Gew.-%-Teile der sprühgetrockneten Builderkügelchen gesprüht werden, wobei eine teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung mit einem Gehalt von 10 bis 25 Gew.-% des nichtionogenen Tensids, 30 bis 80 Gew.-% eines Builders oder Buildergemisches für dieses Tensid, 2 bis 15 Gew.-% Wasser und 1 bis 10 Gew.-% des Polymeren erhalten wird.

18. Eine zum Aufsprühen auf Builderteilchen geeignete flüssige Zusammensetzung für die Herstellung einer die Schmutzablösung fördernden teilchenförmigen, nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch einen entsprechenden Gehalt an nichtionogenem Tensid und einem die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch

gekennzeichnet, dass das nichtionogene Tensid ein unter Normalbedingungen festes Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol und Ethylenoxid oder Ethylenglykol ist, das Polymere ein Molekulargewicht im Bereich von 8000 bis 60 000 aufweist und in dem nichtionogenen Tensid gelöst ist, und dass der Wassergehalt der Zusammensetzung nicht grösser als 5 Gew.-% ist.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionogene Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, das Polymere ein Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000 und das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist, das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten darin im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt, die Zusammensetzung einen Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% aufweist, bei einer Temperatur von 40 bis 70 °C flüssig ist und 5 bis 30 Gew.-% Polymeres enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine teilchenförmige, nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen, die zum Waschen von synthetischen organischen Polymerfaserstoffen, wie z.B. Polyester und Polyester-Baumwoll-Mischungen, verwendet werden kann, wobei den auf diese Weise gewaschenen Stoffen schmutzablösende Eigenschaften verliehen werden. Die erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzung enthält ein die Schmutzablösung förderndes Polymer aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das nicht nur dem gewaschenen Material schmutzablösende Eigenschaften verleiht, sondern auch – anders als einige andere schmutzablösende Mittel – die Eigenschaften des gewaschenen Materials nicht in der Weise verändert, dass der Tragekomfort beträchtlich die Wasserdampfdurchlässigkeit verhindert oder beträchtlich behindert wird. Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen sollen ferner die Rückverschmutzung des gewaschenen Materials weitgehend verhindern. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung und zur gewerblichen Verwendung der beschriebenen Waschmittelzusammensetzung zum Waschen von organischen Polymerfaserstoffen und zur gleichzeitigen Ausrüstung dieser Polymerfaserstoffe mit die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Eigenschaften.

Es sind bereits polymere Materialien mit sowohl hydrophilen als auch lipophilen Eigenschaften bekannt, die auf Fasermaterialien angewandt werden können zur Förderung ihrer Schmutzauswaschbarkeit. Von solchen Materialien wird angenommen, dass sie eine Schicht auf den Fasern bilden, wobei die Schmutzstoffe, wie beispielsweise ölige oder fettige Substanzen, auf dieser Beschichtung nicht so fest haften wie auf der Faser. So wird während des Waschens von Wäsche jeglicher Schmutz von solchen Stoffen leichter entfernt, die vorher mit einem die Schmutzablösung fördernden Polymeren behandelt worden sind. Ein solches Polymeres kann zwar schon bei der Herstellung des Textilmaterials oder der Bekleidungsartikel angewandt werden, eine solche Ausrüstung reicht jedoch in der Regel für die beabsichtigte Gebrauchsdauer nicht aus. Ausserdem kann eine intensive Behandlung mit dem Polymeren zum Zeitpunkt der Herstellung die Eigenschaften des Stoffes nachteilig beeinflussen, z.B. dadurch, dass eine solche Behandlung den Stoff weniger durchlässig für Feuchtigkeit werden lässt, wodurch das betreffende Kleidungsstück sich weniger angenehm tragen lässt. Ausserdem

können vergleichsweise kräftige Behandlungen mit dem Polymeren den Griff des Gewebes nachteilig beeinflussen.

Die oben erwähnten Probleme können ganz oder weitgehend vermieden werden durch regelmässige Anwendung kleinerer Anteile eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren während der Gebrauchsdauer eines Kleidungsstückes oder eines anderen Textilproduktes. Ein Weg, um dies zu erreichen, ist die Einarbeitung eines solchen Materials in eine Waschmittelzusammensetzung, mit der die Stoffe regelmässig gewaschen werden. Zumindest theoretisch wird so während des Waschvorganges das Polymere auf dem Faserstoff abgelagert, auf dem es während des Spülens und Trocknens zurückbleibt, so dass jeglicher Schmutz, der sich anschliessend auf dem gewaschenen Stoff absetzt, bei der nächsten Wäsche leichter entfernt wird. Obgleich dieses Konzept in der Theorie relativ einfach erscheint, ist es in der Praxis sehr schwierig, eine Waschmittelzusammensetzung zu formulieren, die ein die Schmutzablösung förderndes Polymeres umfasst, so dass die Zusammensetzung die gewünschten Wirkungen ergibt. So sollte die Zusammensetzung mit dem Tensid und dem Builder (und jedem weiteren vorhandenen Hilfsstoff) verträglich sein, sie sollte ferner ausreichend auf das Gewebe direkt aufziehen, also aus der verdünnten Waschlösung auf das Textilmaterial abgelagert werden können, sie sollte die Dampfdurchlässigkeit oder den Griff des Textilgewebes nicht nachteilig beeinflussen, dem Gewebe kein nachteiliges Aussehen verleihen und trotz wiederholten Waschens auf dem Gewebe keine unerwünschten Ablagerungen bilden. Von einem geeigneten Polymeren erwartet man daher eine spezielle Ausgewogenheit der Eigenschaften, so dass die Waschmittelzusammensetzung, die das Polymere eingearbeitet enthält, kommerziell annehmbar ist. Auch eine die Schmutzablösung fördernde Waschmittelzusammensetzung muss solche Eigenschaften aufweisen, damit beim Einbringen des Waschmittels in das Waschwasser keine zu beanstandenden Reaktionen mit den Ionen des Waschwassers und/oder gelösten Komponenten der Zusammensetzung auftreten, die das Polymere inaktivieren könnten.

Ein Weg zur Stabilisierung des die Schmutzablösung fördernden Mittels, so dass beim Lagern das Schmutzablösevermögen nicht übermässig stark verlorenght, besteht darin, die Mittel von den Stoffen zu isolieren, die dazu neigen, mit ihnen zu reagieren. Es wurde festgestellt, dass verschiedene wasserlösliche Salze und Builderstoffe, die vorteilhaft in Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, auf die Stabilität von die Schmutzablösung fördernden Copolymeren des Polyethylenterephthalats und Polyoxyethylenterephthalats im Waschwasser nachteilig einwirken können. Eine solche Destabilisierung ist von grösster Bedeutung, wenn die Buildersalze oder andere Bestandteile der Waschmittelzusammensetzung wasserlöslich sind und im wässrigen Medium alkalisch reagieren. Es wurde nämlich festgestellt, dass eine unerwünschte Hydrolyse oder andere nachteilige Reaktionen mit dem die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren bei pH-Werten von 8 und höher, z.B. im Bereich von 9 bis 11, auftreten, und der Abbau oder die Veränderung des Polymeren mit steigendem pH-Wert stärker wird, so dass das Polymere seine vorteilhaften, die Schmutzablösung fördernden Eigenschaften verliert. Ausserdem wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von anionischen Tensiden eine solche Destabilisierung fördern kann. Offensichtlich tritt im Waschwasser zwischen Buildersalzen und dem die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren keine unerwünschte Reaktion ein, wenn Builder und Polymeres in einer nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung vorliegen oder mit einem solchen Waschmittel zusammen verwendet werden. Zumindest wird dadurch nicht die schmutzablösende Wirkung des Polymeren behindert. Die Anwesenheit eines anionischen Tensids und/

oder eines alkalischen Builders zusammen mit dem die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren (auch «Soil-Release»-Polymeres genannt, im folgenden kurz als SR-Polymeres bezeichnet) in einem flüssigen oder teilchenförmigen Produkt mit einem ausreichenden Feuchtigkeitsgehalt erleichtert die Hydrolyse des Polymeren und kann bei der Lagerung zum Verlust der Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften führen, insbesondere dann wenn diese Lagerung bei hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit stattfindet. Es ist daher wünschenswert, dass Waschmittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polyestern, wie sie in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen werden, nicht alkalisch, nahezu wasserfrei und nicht anionisch sind. In der Praxis ist jedoch in den Waschmittelzusammensetzungen normalerweise eine gewisse Feuchtigkeit enthalten, und viele wirksame Builder für solche Zusammensetzungen sind alkalisch. Es ist daher wichtig, bei Waschmittelzusammensetzungen mit alkalischen Buildern und mit einem Gehalt an Feuchtigkeit jede nachteilige Reaktion des SR-Polymeren mit alkalischem Material zu verhindern oder ausreichend einzuschränken.

Es wurde nun gefunden, dass mit Hilfe eines nachfolgend beschriebenen Verfahrens die Schmutzauswaschbarkeit fördernde Copolymere gleichmässig über das teilchenförmige Waschmittelprodukt verteilt werden können, wobei das erhaltene Produkt eine gute Fließfähigkeit aufweist und ein einheitliches Erscheinungsbild besitzt. Bei der Zugabe der Waschmittelzusammensetzung zum Waschwasser wird es leicht gelöst, und das Polymere wird schnell und gleichmässig in dem Waschwasser verteilt. Für ein solches Verfahren ist nur eine geringfügige Extraausrüstung erforderlich, und die zusätzlich notwendige Verarbeitungszeit ist minimal. Ausserdem ist das Copolymere, obwohl es homogen in der Waschmittelzusammensetzung verteilt ist, grösstenteils vor unerwünschten Reaktionen mit alkalischen Materialien geschützt, insbesondere wenn der Feuchtigkeitsgehalt des Polymeren und der Grundkugeln niedriger ist; das Polymere ist daher weniger einer Hydrolyse oder einer anderen nachteiligen Umsetzung unterworfen, durch die die Schmutzauswaschbarkeitsfördernde Wirkung reduziert werden könnte.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine teilchenförmige nichtionogene Waschmittelzusammensetzung mit verbessertem Schmutzauswaschvermögen für synthetische organische Polymerfaserstoffe gelöst, die gekennzeichnet ist durch 5 bis 30 Gew.-% synthetische organische nichtionogene Tenside, 30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% eines die Schmutzablösung fördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das den mit der Waschmittelzusammensetzung gewaschenen Polymerfaserstoffen Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften verleiht, wobei das nichtionogene Tensid von den absorbierenden Builderteilchen absorbiert ist.

Die genannten Polymeren haben vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

Eine besonders bevorzugte Waschmittelzusammensetzung ist gekennzeichnet durch den Gehalt an 5 bis 30 Gew.-% synthetischen organischen nichtionogenen Tensiden, 30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% eines Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist

und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt.

Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzung eine Schüttdichte im Bereich von 0,4 oder 0,5 bis 0,9 g/cm³, sie kann aber auch bis auf einen Wert von 0,2 g/cm³ herabgesetzt sein. Das nichtionogene Tensid ist vorzugsweise ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid. Der Builder ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der wasserweichmachenden Zeolithe, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumnitilotriacetat und/oder Natriumsilikat. Das Polymere besitzt vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 19 000 bis 25 000, das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 4000; das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten in dem Polymeren liegt bevorzugt im Bereich von 3:1 bis 4:1, das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil des Polyoxyethylenterephthalats darin kann im Bereich von 20:1 bis 30:1 liegen und der prozentuale Anteil des Polymeren liegt gewöhnlich im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen werden in einem gewerblichen Waschverfahren gemäss der Erfindung angewendet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass synthetische organische Polymerfaserstoffe in einem Waschmaschinenbottich in einem wässrigen Medium gewaschen werden, wobei das wässrige Medium 0,005 bis 0,15 Gew.-% synthetisches organisches nichtionogenes Tensid, 0,03 bis 0,40 Gew.-% Builder für solche Tenside und 0,0005 bis 0,10 Gew.-% eines SR-Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 15 000 bis 50 000 enthält, wobei das Polyoxyethylen des Polyoxyethylenterephthalats ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10 000 aufweist und das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten im Bereich von 2:1 bis 6:1 liegt. Bevorzugt wird das Verfahren so ausgeführt, dass man eine erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzung, wie oben beschrieben, zu dem Waschwasser in einem geeigneten Waschmaschinenbottich zufügt.

Das Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Waschmittelzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass in den entsprechenden Gewichtsmengen und mit dem entsprechenden Wassergehalt aller nachstehend genannten Komponenten zunächst Teilchen eines Builders oder einer Mischung von Buildern für das nichtionogene synthetische organische Tensid hergestellt werden, ein im wesentlichen wasserfreies, die Schmutzauswaschbarkeit förderndes Polymeres aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat in dem im flüssigen Zustand befindlichen nichtionogenen Tensid gelöst und/oder dispergiert wird und die erhaltene Mischung aus flüssigem nichtionogenem Tensid und Polymerem auf die beweglichen Oberflächen der Builderteilchen aufgesprüht wird, wobei sich das nichtionogene Tensid und das Polymere über diese Teilchen verteilen.

Es gibt zwar verschiedene geeignete nichtionogene Tenside mit zufriedenstellenden physikalischen Eigenschaften, darunter Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid und Propylenoxid untereinander und mit hydroxylhaltigen Basen, wie z.B. Nonylphenol und Alkoholen vom Oxo-Typ; die besten Ergebnisse werden jedoch mit nichtionogenen Tensiden erreicht, die aus einem Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und höherem Fettalkohol bestehen. Diese Produkte werden daher ganz besonders bevorzugt. In solchen Produkten besitzt der höhere Fettalkohol gewöhnlich 10 bis 20 C-Atome,

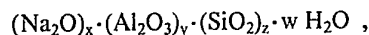
vorzugsweise 12 bis 15 oder 16 C-Atome, und das nichtionogene Tensid enthält im allgemeinen 3 bis 20 oder 30, bevorzugt 6 bis 11 oder 12 Ethylenoxidgruppen pro Mol. Ganz besonders bevorzugt sind nichtionogene Tenside aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 15 oder 12 bis 14 C-Atomen und mit 6 oder 7 bis 11 Molen Ethylenoxid. Beispiele für solche Tenside sind «Alfonic® 1214-60C» (E.I. DuPont de Nemours, Inc.) und «Neodole® 23-6.5» und «25-7» (Shell Chemical Company). Ausser ihrer guten Reinigungskraft in bezug auf ölige und fettige Schmutzablagerungen auf zu waschenden Wäscheartikeln und einer ausgezeichneten Verträglichkeit mit den erfindungsgemäss vorgesehenen SR-Polymeren besitzen diese Produkte auch einen verhältnismässig niedrigen Schmelzpunkt, häufig im Bereich von 40 oder 45 bis 65 °C, z.B. von 45 bis 50 °C, der also noch merklich über Raumtemperatur liegt, so dass diese Produkte auf die Grundkugeln in Form einer Flüssigkeit aufgesprüht werden können, die rasch nach ihrem Eindringen in die Kugeln fest wird. In manchen Fällen können nichtionogene Tenside mit so niedrigen Schmelzpunkten wie 30° oder 35 °C eingesetzt werden, aber da solche Tenside flüssig werden könnten, wenn das Produkt in heissen Klimazonen gebraucht (und gelagert) wird, werden solche Tenside häufig vermieden.

Die verschiedenen Builder und Builderkombinationen, die die Waschwirkung der nichtionogenen synthetischen organischen Tenside vervollständigen und solche Wirkungen verbessern sollen, umfassen sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Builder. Die wasserlöslichen Builder, die vorzugsweise als Mischungen eingesetzt werden, können sowohl anorganische als auch organische Builder sein. Unter den anorganischen Buildern werden verschiedene Phosphate, vorzugsweise Polyphosphate wie Tripolyphosphate und Pyrophosphate, beispielsweise die Natriumtripolyphosphate, Natriumpyrophosphate, z.B. Pentanatriumtripolyphosphat, Tetranatriumpyrophosphat, ferner Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat sowie deren Mischungen bevorzugt eingesetzt. Anstelle einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat kann häufig Natriumsesquicarbonat treten. Das Natriumsilikat besitzt normalerweise ein Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ im Bereich von 1:1,6 bis 1:3, vorzugsweise von 1:2,0 bis 1:2,4 oder 1:2,8, z.B. 1:2,4. Von den wasserlöslichen anorganischen Buildersalzen werden gewöhnlich die Phosphate mit einem geringeren Anteil von Natriumsilikat eingesetzt, die Carbonate werden zusammen mit Bicarbonat und häufig mit einem geringeren Anteil an Natriumsilikat verwendet, und in seltenen Fällen wird das Silikat auch allein eingesetzt. Anstelle einzelner Polyphosphate können manchmal auch Mischungen von Natriumpyrophosphat und Natriumtripolyphosphat in Verhältnissen im Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, angewandt werden. Während des Mischens und Sprühtrocknens können natürlich Änderungen in der chemischen Struktur der Phosphate auftreten, so dass sich das Endprodukt geringfügig unterscheiden kann von den Bestandteilen, mit denen der Mischer beschickt wurde.

Unter den wasserlöslichen organischen Buildern werden die Salze der Nitrilotriessigsäure, z.B. Trinatriumnitrilotriacetat (NTA), vorzugsweise in der Monohydratform, bevorzugt. Auch andere Nitrilotriacetate, z.B. Dinatriumnitrilotriacetat, sind geeignet. Die verschiedenen wasserlöslichen Buildersalze können in hydratisierter Form eingesetzt werden, was häufig bevorzugt wird. Andere wasserlösliche Buildersalze, die in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können, umfassen anorganische und organische Phosphate, Borate, z.B. Borax, Citrate, Gluconate, Ethylendiamin, Tetraacetate und Iminodiacetate. Vorzugsweise werden diese verschiedenen Buildersalze in Form ihrer Alkalimetallsalze, entweder der Natrium- und/oder Kalium-

salze, eingesetzt, wobei die Natriumsalze normalerweise besonders bevorzugt werden. In einigen Fällen, in denen neutrale oder schwach saure Waschmittelzusammensetzungen hergestellt werden sollen, ist die Säureform der Builder, insbesondere der organischen Builder, bevorzugt; normalerweise sind die Buildersalze jedoch entweder neutral oder basisch, und gewöhnlich besitzt eine 1%ige wässrige Lösung der Waschmittelzusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 11,5, z.B. von 9 bis 10,5.

Auch unlösliche Builder, allgemein vom Zeolithtyp, können vorteilhaft in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden, wobei hydratisiertes Zeolith A ganz besonders häufig angewandt wird. Aber auch die Zeolithe X und Y können eingesetzt werden, ebenso wie natürlich vorkommende Zeolithe und zeolithähnliche Materialien oder andere ionenaustauschende unlösliche Verbindungen, die als Builder wirken können. Von den verschiedenen Zeolithen A wird der Zeolith 4A bevorzugt eingesetzt. Solche Produkte sind dem Fachmann gut bekannt, und Verfahren zu ihrer Herstellung brauchen hier nicht beschrieben zu werden. Gewöhnlich lassen sich diese Verbindungen durch die Formel



charakterisieren, in der $x = 1$, $y = 0,8$ bis $1,2$, vorzugsweise etwa 1 , $z = 1,5$ bis $3,5$, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2 , und $w = 0$ bis 9 , vorzugsweise $2,5$ bis 6 .

Der Zeolithbuilder sollte ein einwertiger kationenaustauschender Zeolith sein, d.h. er sollte ein Alumosilikat eines einwertigen Kations, wie Natrium, Kalium, Lithium (wenn praktikabel) oder ein anderes Alkalimetall- oder Ammoniumion, sein. Das einwertige Kation des Zeolith-Molekülsiebes ist bevorzugt ein Alkalimetallkation, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumion, ganz besonders bevorzugt ein Natriumion. Sowohl die kristallinen als auch die amorphen Zeolithe können ausreichend schnell mit Calciumionen in hartem Wasser reagieren, so dass sie allein oder zusammen mit anderen wasserweichmachenden Verbindungen in der Waschmittelzusammensetzung das Waschwasser weichmachen, bevor nachteilige Reaktionen solcher Ionen mit anderen Bestandteilen der synthetischen organischen Waschmittelzusammensetzung auftreten. Die eingesetzten Zeolithe sind dadurch charakterisiert, dass sie eine hohe Austauschkapazität für Calciumionen besitzen, die normalerweise bei etwa 200 bis 400 mg/Äquivalenten oder mehr der Calciumcarbonathärte pro g Alumosilikat liegt, vorzugsweise bei 250 bis 350 mg Äquivalenten/g, jeweils bezogen auf eine wasserfreie Zeolithbasis. Diese Zeolithe können die Härte im Waschwasser sehr rasch reduzieren, gewöhnlich innerhalb der ersten 30 Sekunden bis 5 Minuten, nachdem sie zum Waschwasser zugefügt wurden, und sie erniedrigen die Härte des Wassers auf weniger als 1 mg CaCO_3 pro Liter innerhalb dieser Zeit. Die hydratisierten Zeolithe weisen normalerweise einen Wassergehalt im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% auf, vorzugsweise von etwa 15 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 17 bis 22 Gew.-%, z.B. von 20 Gew.-%. Die Zeolithe, mit denen ein Mischer z.B. zur Herstellung von Grundkugeln beschickt wird, sollen vorzugsweise in feinzerteiltem Zustand vorliegen, wobei die äussersten Teilchendurchmesser insbesondere bis zu 20 μm betragen, z.B. 0,005 bis 20 μm , vorzugsweise 0,01 bis 8 μm mittlere Teilchengrösse, z.B. 3 bis 7 μm , falls kristallin und 0,01 bis 0,1 μm , z.B. 0,01 bis 0,05 μm , falls amorph. Obwohl die äussersten Teilchengrössen viel geringer sind, liegt die Grösse der Zeolithteilchen gewöhnlich im Bereich von 0,149 bis 0,037 mm, vorzugsweise bei 0,105 bis 0,044 mm, mit denen der Mischer zur Herstellung der Grundkugeln beschickt wird. Es ist häufig erwünscht, dass in

den Grundkugeln die Zeolithe begleitet werden von geeigneten Buildersalzen, z.B. Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat. Natriumsilikat kann dazu neigen, mit Zeolithen zu agglomerieren, so dass ein Anteil in den mit Zeolith aufgebauten Grundkugeln auf bis zu 2 oder 3% begrenzt sein kann; in anderen Fällen wird es ganz weggelassen, insbesondere in carbonathaltigen Formulierungen, aber in anderen Fällen kann es in einer Menge von 5 bis 10% vorliegen, z.B. in mit NTA aufgebauten Produkten.

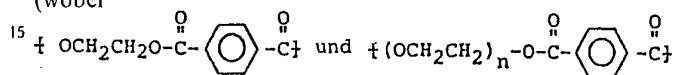
Obwohl wasserlösliche Buildersalze zusammen mit den SR-Polymeren in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können, sind nachteilige Wechselwirkungen zwischen dem Polymeren und den wasserlöslichen Salzen in Gegenwart von Wasser möglich, insbesondere dann wenn die Zusammensetzung basischer Natur ist, z.B. einen pH-Wert von über 8 aufweist. Da Wasser ein Bestandteil der Teilchen der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzung ist und sein Vorliegen dazu beiträgt, die Teilchen besser zusammenzuhalten, so dass sie weniger zerbrechlich sind, wird häufig der Einsatz von unlöslichen Buildersalzen bevorzugt, z.B. ionenaustauschende Zeolithe, die sich mit dem Polymeren kaum umsetzen und daher Zusammensetzungen liefern, die eine grössere Schmutzauswaschkraft besitzen, auch wenn sie längere Zeit in feuchter Atmosphäre gelagert werden. In dieser Beziehung können hydratisierte Zeolithe mit weniger als der vollen Hydratisierungskapazität von Vorteil sein, da sie dazu neigen, überschüssiges Wasser zu absorbieren, wodurch nachteilige Reaktionen von löslichen Alkalisalzen mit dem Polymeren in Gegenwart von Wasser unterbunden werden können.

Das die Schmutzauswaschbarkeit fördernde Polymere, das ein wichtiger Bestandteil der erfindungsgemässen Zusammensetzungen ist, besteht aus einem Polymeren aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat, das in Wasser dispergierbar ist und das sich gewöhnlich aus dem Wasser, das nichtionogenes Tensid und Builder für das nichtionogene Tensid enthält, auf die synthetischen organischen Polymerfaserstoffe, insbesondere Polyester und Polyester-mischungen, niederschlägt und diesen Stoffen auf diese Weise schmutzablösende Eigenschaften verleiht, wobei die angenehme Tragbarkeit dieser Stoffe erhalten bleibt und die Wasserdampfdurchlässigkeit durch sie nicht verhindert oder wesentlich eingeschränkt wird. Es wurde festgestellt, dass solche Polyester auch Eigenschaften gegen ein Wiederanschmutzen aufweisen. Das führt dazu, dass der Schmutz z.B. öltartige Verschmutzungen, im Waschwasser während des Waschens und Spülens dispergiert gehalten wird, so dass er nicht erneut auf die Wäsche aufziehen kann. Besonders geeignete Produkte mit solchen Eigenschaften sind Copolymere des Ethylenglykols oder andere geeignete Quellen für einen Ethylenoxidanteil, Polyoxyethylenglykol und Terephthalsäure oder andere geeignete Quellen für den Terephthalsäureanteil. Die Copolymeren können auch als Kondensationsprodukte des Polyethylenterephthalats, das auch manchmal als ein Ethylenterephthalatpolymeres bezeichnet wird, mit Polyoxyethylenterephthalat betrachtet werden. Während der Terephthalsäureanteil als der alleinige zweibasische Säureanteil in dem Polymeren bevorzugt wird, können in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen auch relativ geringe Anteile an Isophthalsäure und/oder Orthophthalsäure (und manchmal auch anderer zweibasischer Säuren) eingesetzt werden, um die Eigenschaften des Polymeren zu modifizieren. Die Mengen an solchen Säuren oder Quellen solcher Anteile, mit denen die Reaktionsmischung beschickt wird, und die entsprechenden Anteile im fertigen Polymer liegen normalerweise bei weniger als 10%, vorzugsweise bei weniger als 5%, von jedem der Gesamtphtalsäureanteile.

Das Molekulargewicht des Polymeren liegt bevorzugt im

Bereich von 15 000 bis 50 000, vorzugsweise im Bereich von 19 000 bis 43 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 19 000 oder 20 000 bis 25 000, z.B. bei 22 000. Manchmal kann das Molekulargewicht aber auch einen so niedrigen Wert wie 8000 oder einen so hohen Wert wie 60 000 aufweisen. Bei diesen Molekulargewichten handelt es sich um mittlere Molekulargewichte. In den eingesetzten Polymeren liegt das Molekulargewicht des Polyoxyethylens im Bereich von 500 oder 1000 bis 10 000, vorzugsweise im Bereich von 2500 bis 5000 und besonders bevorzugt im Bereich von 3000 bis 4000, z.B. bei etwa 3400.

In solchen Polymeren liegt das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten (wobei



als solche Einheiten angesehen werden) insbesondere im Bereich von 2:1 bis 6:1, vorzugsweise im Bereich von 5:2 bis 5:1 und ganz besonders bevorzugt bei 3:1 bis 4:1, z.B. etwa 3:1. Das Verhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil in dem Polymeren beträgt im allgemeinen wenigstens 10:1 und liegt häufig bei 20:1 oder mehr, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 30:1 und ganz besonders bevorzugt bei etwa 22:1. Bei dem Polymeren handelt es sich demnach im wesentlichen um ein modifiziertes Ethylenoxidpolymeres, in dem der Phthalsäureanteil nur eine geringere Komponente darstellt, ganz gleich, ob auf molarer oder Gewichts-basis berechnet.

Es ist überraschend, dass das Polymere mit einem solchen kleinen Anteil an Ethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat genügend gleichartig ist mit dem Polymeren des Polyesterfaser-substrats (oder anderen Polymeren, an denen es anhaftet, wie Polyamiden) bezüglich des Festhaftens auf den Polymeren während des Waschens, Spülens und Trocknens. Ausserdem lässt sich das in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehene Polymere, wie Vergleichsversuche und verschiedene Waschprüfungen gezeigt haben, in denen die Schmutzauswaschbarkeit gemessen wurde, wirksam auf die gewaschenen Synthefasern, insbesondere aus Polyester, ablagern, wobei es ausserdem bewirkt, dass sich die Synthefasern durch eine nichtionogene Waschmittelzusammensetzung besser frei von öligen Verschmutzungen waschen lassen. Es wird angenommen, dass die steigende Hydrophilie des Polymeren, die der grossen Menge an hydrophilen Ethylenoxidanteilen zugeschrieben wird, verantwortlich ist für die ausgezeichneten Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften, die dem Material verliehen werden, auf das es abgelagert ist, so dass es auf diese Weise auch mit der nichtionogenen Waschmittelzusammensetzung zusammenwirken kann.

In der Literatur werden zwar geeignete Verfahren zur Herstellung der für die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehenen SR-Polymeren beschrieben, die erfindungsgemäss einzusetzenden speziellen SR-Polymeren und die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen werden jedoch durch den bekannten Stand der Technik nicht vorweggenommen. Solche Polymere können regellos aus Polyethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalatanteilen aufgebaut sein, wie sie durch Umsetzung von Polyethylenterephthalat (z.B. von Spinnqualität) mit Polyoxyethylenterephthalat oder durch Umsetzung von Ethylen- und Polyoxyethylenglykolen mit deren Säure- oder Methylester-vorläufern erhalten werden können. Ausserdem können für den erfindungsgemässen Zweck auch Copolymere mit einem geordneteren Aufbau eingesetzt werden, z.B. solche, die durch Umsetzung von vorherbestimmten Komponenten mit bekannten Kettenlängen oder bekannten Molekulargewichten

erhalten werden, so dass man Produkte erhält, die als Blockcopopolymere oder nicht zufällig aufgebaute Copopolymere angesehen werden können. Auch Pfropfpolymeren können eingesetzt werden. Die beschriebenen Verfahren zur Herstellung vorteilhafter die Schmutzauswaschbarkeit fördernder Waschmittelzusammensetzungen können auch mit anderen Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymeren durchgeführt werden, und die Lösungen oder Dispersionen aus nichtionogenen Tensiden und Polymeren können auch mit solchen anderen Polymeren hergestellt werden.

Die beschriebenen Stoffe sind aus verschiedenen Quellen verfügbar, und eines dieser Produkte wird nachfolgend mehr im Detail beschrieben. Geeignete Copopolymere für die Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen werden durch Alkaril Chemicals, Inc. vertrieben, und die kommerziellen Produkte dieser Firma sind erfolgreich zur Herstellung von zufriedenstellenden, die Schmutzablösung fördernden Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt worden. Solche Produkte werden verkauft unter dem Handelsnamen «Alkaril QCJ» und «Alkaril QCF», deren frühere Bezeichnungen «Quaker QCJ» und «Quaker QCF» sind. Das «QCJ-Produkt», das normalerweise in Form einer wässrigen Dispersion geliefert wird, ist auch als ein im wesentlichen trockener Feststoff zugänglich. Im wasserfreien Zustand oder mit einem nur geringen Wassergehalt (vorzugsweise mit weniger als 2% Wasser) sieht dieses Produkt wie ein hellbraunes Wachs aus, und es hat ein Molverhältnis von Ethylenoxid zu Phthalsäureanteil von etwa 22:1. In einer 16%igen Dispersion beträgt die kinematische Viskosität bei 37,8 °C 96 mm² s⁻¹. Ein weiteres, im Handel befindliches und für den erfindungsgemässen Zweck geeignetes Produkt ist das «2056-41-Polymere» der obengenannten Firma, das sich wie ein hartes, hellbraunes Wachs verhält und in dem das hydrophil-hydrophobe Verhältnis bei etwa 16:1 liegt und das eine kinematische Viskosität von etwa 265 mm² s⁻¹ aufweist. Ein ebenfalls geeignetes Produkt der obengenannten Firma ist das «2056-34B-Polymere», das wie hartes braunes Wachs aussieht und ein hydrophil-hydrophobes Verhältnis von etwa 10,9:1 und eine kinematische Viskosität von etwa 225 l mm² s⁻¹ unter den obenerwähnten Bedingungen aufweist. Je höher das Molekulargewicht des Polymeren ist, um so niedriger liegt das hydrophil-hydrophobe Molverhältnis; sie ergeben noch zufriedenstellende Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen. Die «Polymere QCJ» und «QCF» haben Schmelzpunkte von etwa 50 bis 60 °C (bestimmt durch Differenzialthermoanalyse), ferner aufgrund einer Carboxylanalyse 5 bis 30 Äquivalente/10⁶ g Carboxylgruppen und einen pH-Wert von 6 bis 8 in destilliertem Wasser in einer Konzentration von 5%. Die mittleren Molekulargewichte liegen vorzugsweise im Bereich von 20 000 bis 25 000, und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten beträgt gewöhnlich 74:26. Diese drei im Handel erhältlichen Produkte sind wasserlöslich in warmem oder heissem Wasser (bei 40 bis 70 °C) oder sind wenigstens leicht dispergierbar und können durch ihr hohes Molekulargewicht charakterisiert werden, das über 15 000 liegt, im allgemeinen im Bereich von 19 000 bis 43 000, häufig bevorzugt bei 20 000 bis 25 000, z.B. bei 22 000. Normalerweise können die erfindungsgemäss eingesetzten Copopolymere in Form wässriger Dispersionen angewandt werden. In solchen Dispersionen kann ein oberflächenaktives Mittel vorhanden sein, das dazu beiträgt, die Dispersion in homogener Form zu halten. Wenn überhaupt, dann werden nur kleine Mengen solcher oberflächenaktiver Mittel eingesetzt, von denen sich quaternäre Ammoniumhalogenide und andere geeignete kationische oberflächenaktive Mittel als nützlich erwiesen haben.

Normalerweise beträgt die Konzentration des Polymeren

in dem wässrigen Medium etwa 5 bis 25%, vorzugsweise 10 bis 20%, z.B. 16%, bezogen auf die Grundzusammensetzung, und dies sind auch die Konzentrationen, in denen die oben erwähnten, im Handel befindlichen Produkte normalerweise geliefert werden, wenn eine flüssige Form erwünscht ist. Falls überhaupt vorhanden, liegt das kationische oberflächenaktive Mittel in der Regel in einer Konzentration von 0,5 bis 5%, vorzugsweise von 1 bis 3%, z.B. von 2%, in der flüssigen Zubereitung vor oder in einer Menge von 3 bis 30%, vorzugsweise von 5 bis 20%, z.B. von 13%, in Verbindung mit dem festen Polymeren. Während flüssige Dispersionen oder Lösungsmittelösungen des Polymeren für das direkte Zugeben des Polymeren zu dem Medium, in dem die Textilien behandelt werden sollen, verwendet werden können, wenn das Polymere in eine teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung eingearbeitet werden soll, wird das Polymere bevorzugt in fester Form eingesetzt, und zwar vorzugsweise als ein teilchenförmiger Feststoff mit einer Teilchengrösse, die ähnlich derjenigen der anderen Komponenten der Waschmittelzusammensetzung ist. Wahlweise kann es in feinzerteilter Form und gepulvert auf die sprühgetrockneten Kügelchen der anderen Komponenten eingebracht werden.

In bevorzugten Verfahren der Einarbeitung in eine Waschmittelzusammensetzung kann das Polymere in einem nichtionogenen Tensid, vorzugsweise im wesentlichen in wasserfreier Form, gelöst und dann auf die Grundkügelchen aufgesprüht werden; es kann aber auch zusammen mit Trägern sprühkristallisiert und dann mit den Grundkügelchen gemischt werden. Es wurde gefunden, dass das Polymere nicht zu einer wässrigen Seifenmischung zugefügt werden sollte, und anionische Tenside und/oder Buildersalze enthält, und das Polymere sollte auch nicht mit wasserlöslichen Buildersalzen in Gegenwart von Feuchtigkeit in Berührung gebracht werden, insbesondere nicht bei erhöhten Temperaturen. Um ein freifliessendes teilchenförmiges Produkt herzustellen, wird dementsprechend normalerweise das Polymere im wesentlichen trocken oder mit einem sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt. Die Verwendung eines solchen Produktes erlaubt auch die Herstellung von Grundkügelchen bei normalem Feuchtigkeitsgehalt, ohne dass der Feuchtigkeitsgehalt in nachteiliger Weise durch nachträgliches Sprühen einer wässrigen Dispersion des Polymeren auf die Kügelchen erhöht wird.

Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen können verschiedene geeignete Hilfsstoffe enthalten, wie z.B. Bentonit, das zu den weichmachenden Eigenschaften des Produktes beiträgt und das rasche Dispergieren des Produktes in Waschwasser begünstigt; ferner Polyacrylat, das die Dispersion des Produktes in wünschenswerter Weise fördert, den Kügelchen Festigkeit verleiht und die Schüttdichte und Porosität zu regeln erlaubt (ferner dient es wie Bentonit dazu, das Sprühtrocknen zu fördern und die Trocknungsleistung zu verbessern); Enzypulver, das dazu beiträgt, Flecken und andere Verschmutzungen abzubauen und ihre Entfernung zu fördern, wodurch es mit dem die Schmutzablösung fördernden Polymeren zusammenwirkt; ferner Parfüme, optische Aufheller, Bleichmittel, z.B. Natriumperborat, Färbemittel (Farbstoffe und wasserdispergierbare Pigmente, z.B. Ultramarinblau), Baktericide, Fungicide und das Fliesen fördernde Mittel; einige dieser Materialien können zum Seifenmischer zugefügt werden, so dass sie Teile der Grundkügelchen sind, und einige Hilfsstoffe können auch nachträglich zugefügt werden. Anorganische Füllstoffe, wie z.B. Natriumsulfat und Natriumchlorid, können ebenfalls eingesetzt werden, ihre Anteile werden jedoch vorzugsweise begrenzt, da festgestellt worden ist, dass Natriumsulfat dazu neigt, mit den erfindungsgemäss vorgesehenen Polymeren unerwünscht zu reagieren. Von den Enzymen können sowohl proteolytische

als auch amylolytische Enzyme eingesetzt werden, z.B. die unter dem Handelsnamen «Alcalase» (hergestellt durch Novo Industri A/S) und «Maxacyme», die beide basische Proteasen (Subtilisin) sind.

Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen enthalten synthetische organische nichtionogene Tensid in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 18 bis 22 Gew.-%, z.B. etwa 20 Gew.-%. Der Anteil des Builders liegt im Bereich von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 75 Gew.-%. Der Anteil des SR-Polymeren liegt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 5 Gew.-%, z.B. bei 3 Gew.-%. Der Wassergehalt des Produktes liegt im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 10 oder 12 Gew.-%. Der Wassergehalt kann bei Zusammensetzungen, in denen der Builder ein teilweise hydratisierter Zeolith ist und die kein Natriumsulfat enthalten, auch höher sein. Einzelne Hilfsstoffe machen vorzugsweise nicht mehr als 10% der Zusammensetzung aus, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und häufig 2 bis 3 Gew.-%, wobei die Gesamtmenge an Hilfsstoffen 25% nicht überschreiten sollte und vorzugsweise auf höchstens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt auf den Bereich von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, begrenzt sein sollte (ausgenommen, wenn Bentonit einer dieser Hilfsstoffe ist; in diesem Falle kann die Menge an Hilfsstoffen auf bis zu 5 oder 10 Gew.-% gesteigert werden).

Sofern Bentonit in der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzung vorliegt, wird vorzugsweise ein quellender Bentonit vom Wyoming-Typ eingesetzt, beispielsweise das im Handel befindliche Thixo-Jel Nr. 1 (jetzt Mineral Colloid 101), normalerweise mit einem Quellvermögen in Wasser im Bereich von 3 bis 15 ml/g, vorzugsweise von 7 bis 15 ml/g, sowie mit einer Viskosität in Wasser im Bereich von 3 bis 30 10^{-3} Pa·s, vorzugsweise von 8 bis 30 10^{-3} Pa·s bei einer Konzentration von 6%. Die Menge an Bentonit, die in der Waschmittelzusammensetzung vorhanden sein kann, liegt gewöhnlich im Bereich von 2 bis 10 Gew.-% vorzugsweise von 4 bis 10 Gew.-%. Gegebenenfalls enthalten die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen auch Natriumpolyacrylat oder andere geeignete wasserlösliche Polyacrylate, und zwar normalerweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Falls Enzympulver in der Waschmittelzusammensetzung enthalten sind, liegt ihre Konzentration insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 2 Gew.-%. Solche Enzympulver sind im Handel erhältlich, z.B. in Form einer Mischung aus einem aktiven Enzym und Trägermaterial wie in «Maxazyme 375».

Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen auch Zeolith zusammen mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat enthalten, wobei die Menge an Zeolith gewöhnlich im Bereich von 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 30 Gew.-%, die Menge an Natriumcarbonat im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 9 bis 14 Gew.-%, und die Menge an Natriumbicarbonat im Bereich von 15 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 25 Gew.-% liegt. In solchen Zusammensetzungen wird Silikat vorzugsweise vermieden oder auf eine Menge von 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, begrenzt, und der Wassergehalt liegt gewöhnlich im Bereich von 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 6 bis 10 Gew.-%. Enzyme, Bentonit und Natriumpolyacrylat können vorzugsweise ebenfalls in solchen Produkten anwesend sein, und manchmal kann auch eine grössere Menge an Silikat toleriert werden, wie z.B. in Produkten mit einem Gehalt an NTA.

Ferner können in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen auch 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, Carbonat, 20 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 35 Gew.-% Bicarbonat und 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 13 Gew.-%, Natriumsilikat vorhanden sein. Enzympulver kann normalerweise ebenfalls vorliegen, und der Wassergehalt wird in solchen Produkten normalerweise im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, z.B. von 2 bis 6 Gew.-%, liegen. Andere bevorzugte erfindungsgemässe Zusammensetzungen, die auf Kombinationen von Zeolith, NTA, Natriumsilikat und Natriumcarbonat basieren, enthalten gewöhnlich 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, des Zeolithen, 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%, NTA, 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, Natriumsilikat und 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, Natriumcarbonat. Auch diese Produkte können, falls gewünscht, Enzyme enthalten, und ihr Wassergehalt liegt gewöhnlich im Bereich von 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 8 Gew.-%.

Erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzungen mit einem Gehalt an Phosphat zusammen mit Silikat weisen normalerweise als Builder Natriumpolyphosphat, z.B. Natriumtripolyphosphat, in einer Menge normalerweise im Bereich von 40 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 70 Gew.-%, und Silikat in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 6 bis 12 Gew.-%, auf. Der Wassergehalt dieser Zusammensetzungen liegt gewöhnlich im Bereich von 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 6 bis 10 Gew.-%. Solche Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise auch ein Enzympulver.

Die beschriebenen Zusammensetzungen enthalten gewöhnlich auch einen optischen Aufheller, z.B. den im Handel erhältlichen «Tinopal 5 BM», ferner ein Parfüm und gegebenenfalls ein Färbemittel, z.B. Ultramarinblau, Polarbrillantblau oder blauer Farbstoff Nr. 5. Wenn aufgrund der Zusammensetzung der Mischung ein Festwerden möglich ist, beispielsweise bei einer Mischung mit einem Gehalt an Carbonat, Bicarbonat und mit Silikat aufgebauten Grundkugeln, dann können auch Antigelmittel oder das Absetzen verhindernde Mittel, wie z.B. Mischungen aus Magnesiumsulfat und Natriumzitat, eingesetzt werden, die dann auch in dem Endprodukt vorliegen.

Ganz gleich, ob die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen vor dem Gebrauch hergestellt und gelagert oder sofort nach der Herstellung eingesetzt werden sollen, werden sie in verdünnter wässriger Lösung (oder Dispersion) im Waschwasser zum Waschen von rein synthetischen Stoffen, einschliesslich Polyestern, Baumwoll-Synthetik-Mischungen, einschliesslich Baumwoll-Polyester-Mischungen, Baumwollstoffen, Nylonstoffen und Mischungen solcher Materialien angewandt. Normalerweise liegt das Gewichtsverhältnis des Trockengewichts des zu waschenden Materials zu dem wässrigen Waschmedium im Bereich von 1:20 bis 1:5, vorzugsweise von 1:20 bis 1:9, wobei das Waschen im allgemeinen unter Rühren über einen Zeitraum von 5 Minuten bis ½ Stunde oder 1 Stunde, häufig von 10 bis 20 Minuten, durchgeführt wird und nach dem Waschen die Stoffe gespült werden, gewöhnlich in mehreren Spülgängen, worauf getrocknet wird, z.B. in einem automatischen Wäschetrockner. Das Waschwasser hat gewöhnlich eine Temperatur von 10 bis 60 °C, vorzugsweise von 20 bis 50 °C und besonders bevorzugt von 40 bis 50 °C, und die Konzentration der Waschmittelzusammensetzung oder der äquivalenten Bestandteile (falls diese separat dem Waschwasser zugefügt werden) liege insbesondere im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,15 Gew.-%, z.B. von 0,06 bis 0,13 Gew.-%. Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Waschmittelzusammensetzungen haben eine Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm³, und solche Waschmittel werden normalerweise in einer Menge von etwa ¼ Tasse (das entspricht etwa 40 g) pro Wäsche einge-

setzt, wobei der Waschbottich gewöhnlich etwa 65 l Wasser bei von oben zu füllenden Maschinen und etwa 26 bis 30 l Wasser bei von vorn zu beschickenden Waschmaschinen enthält.

Beim Arbeiten in einer Waschmaschine vom «europäischen» Typ, in der höhere Konzentrationen des Waschmittels mit geringeren Wassermengen angewandt werden und normalerweise eine höhere Waschttemperatur gebraucht wird, kann es von Vorteil sein, wenn die Waschttemperaturen erniedrigt werden, um eine möglichst gute Ablagerung des Polymeren auf den gewaschenen Stoffen zu erreichen. Die vorstehend angegebenen oberen Konzentrationsbereiche für die Waschmittelzusammensetzung werden daher als geeignet für europäische Waschbedingungen angesehen, wogegen die entsprechenden unteren Konzentrationsbereiche der Waschmittelzusammensetzung für von oben zu beladende Waschmaschinen vom «amerikanischen» Typ als geeignet angesehen werden, während die amerikanischen «Frontlader» mit Konzentrationen gefahren werden, die etwa in der Mitte zwischen diesen Konzentrationsbereichen liegen.

Die Anteile der einzelnen wirksamen Bestandteile der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen in dem Waschwasser liegen bei 0,005 bis 0,15 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,005 bis 0,06 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 0,01 bis 0,05 Gew.-% für das synthetische organische nichtionogene Tensid, bei 0,03 bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,03 bis 0,16 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 0,03 bis 0,14 Gew.-% für den Builder für ein solches Tensid und bei 0,0005 bis 0,10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,0005 bis 0,04 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 0,0005 bis 0,02 Gew.-% für das Copolymere aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat. Ganz besonders bevorzugt wird eine Menge des Polymeren im Bereich von 0,001 bis 0,01 Gew.-%, z.B. von 0,002 Gew.-%. Während diese Bereiche sowohl für horizontale als auch vertikale Bottichmaschinen gelten, benötigen die horizontalen Bottichmaschinen manchmal auch geringere Mengen des Waschmittels pro Gewicht der Wäsche, um das gleiche Reinigungsvermögen zu erzielen. Im Hinblick auf die Schmutzauswaschbarkeit ist es jedoch ratsam, die oben angegebenen Konzentrationsbereiche einzuhalten und die erwähnten Polymermengen zu gebrauchen, obgleich geringere Waschmittelmengen eingesetzt werden können, wenn zusätzliches Polymeres vorhanden ist.

Die Grundkugeln, die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können, werden vorzugsweise aus einer wässrigen Seifenmischermischung, die normalerweise etwa 40 bis 70 oder 75 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% Feststoffe enthält, wobei der Rest aus Wasser, vorzugsweise aus entionisiertem Wasser, besteht, sprühgetrocknet. Die Seifenmischermischung wird vorzugsweise durch aufeinanderfolgendes Zufügen der verschiedenen Bestandteile in einer Weise, durch die die beste Mischbarkeit, eine leichte Pumpbarkeit und kein Absetzen von Schlamm beim Sprühtrocknen erreicht wird, hergestellt.

Die Reihenfolge, in der das Material zugefügt wird, kann verschieden sein und hängt von den Umständen ab, wobei es aber sehr erwünscht ist, dass zu Seifenmischermischungen, die «absetzbar» sind, die Silikatlösung (falls überhaupt) zuletzt zugefügt wird, und wenn nicht zuletzt, dann wenigstens nach dem Zusatz von das Gelieren oder «Einfrieren» verhindernden Mitteln oder Verarbeitungshilfsmitteln, wie z.B. Zitronensäure und Magnesiumsulfat. Normalerweise wird bevorzugt, sämtliches oder fast sämtliches Wasser zuerst zu dem Seifenmischer zuzufügen, vorzugsweise bei etwa der Verarbeitungstemperatur, wonach die Verarbeitungshilfsmittel (falls vorhanden) und weitere geringfügigere Komponenten einschliesslich Pigmenten, optischen Aufhellern und Poly-

acrylat zugefügt werden, worauf der grösste Teil der Builder, des Bentonits und der Silikatbuilder (falls vorhanden) folgen. Gewöhnlich wird jede einzelne Komponente, die zugefügt wird, erst vollkommen mit der Mischung vermischt, bevor die nächste Komponente zugefügt wird, aber das Verfahren der Zugabe kann auch variiert werden, je nach den vorliegenden Umständen, so dass auch ein gemeinsamer Zusatz der verschiedenen einzumischenden Produkte erfolgen kann, sofern dies technisch durchführbar ist. Manchmal kann der Zusatz der Komponente in zwei oder mehr Teilen erfolgen, und manchmal können verschiedene Komponenten vor dem Zusatz vorgemischt werden, um den Mischungsprozess zu beschleunigen.

Normalerweise wird die Mischgeschwindigkeit und Mischstärke in dem Masse gesteigert, in dem die Materialien zugefügt werden. Beispielsweise kann mit einer niedrigen Geschwindigkeit gemischt werden, bis der letzte Anteil des Zeolithen oder löslichen Builders eingemischt ist, wonach die Mischgeschwindigkeit auf einen mittleren und dann auf einen hohen Wert gesteigert werden kann, wobei die hohe Geschwindigkeit vorzugsweise vor, während oder nach dem Zusatz einer Silikatlösung eingestellt werden kann.

Die Temperatur des wässrigen Mediums in dem Seifenmischer liegt gewöhnlich bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, normalerweise im Bereich von 20 bis 80 °C, vorzugsweise von 30 bis 75 oder 80 °C und besonders bevorzugt bei 40 bis 70 oder 80 °C. Ein Erwärmen des Seifenmischermittels kann die Lösung wasserlöslicher Salze in der Mischung begünstigen und dadurch die Mischbarkeit erhöhen, aber der Heizungsvorgang kann, wenn er im Seifenmischer erfolgt, die Produktionsgeschwindigkeit verlangsamen. Daher liegt der Vorteil von in die Mischung vorhandenen Verarbeitungshilfsmitteln (insbesondere wenn lösliche Silikate vorliegen) darin, dass sie sicherstellen, dass bei niedrigen Temperaturen keine gelbildenden Aufschlammungen gebildet werden. Temperaturen, die höher als 80 °C (und manchmal höher als 70 °C) liegen, werden normalerweise vermieden, da hierbei möglicherweise Zersetzungen des einen oder anderen Bestandteils in der Seifenmischermischung auftreten könnten, z.B. beim Natriumbicarbonat.

In einigen Fällen bewirken niedrigere Mischertemperaturen einen Anstieg der oberen Grenze der Feststoffgehalte im Mischer, wahrscheinlich infolge des Unlöslichwerdens der normalerweise gelierenden oder fest werdenden Bestandteile.

Die Mischungsdauer im Seifenmischer zur Erhaltung gut durchmischter Suspensionen kann sehr verschieden sein und bei 5 Minuten für kleine Seifenmischer und für Suspensionen mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt liegen, aber auch in einigen Fällen bis zu 4 Stunden betragen. Die Mischungszeiten, die erforderlich sind, um sämtliche Bestandteile im Seifenmischer im wesentlichen homogen in ein Medium zu bringen, können relativ kurz sein und z.B. 10 Minuten betragen, sie können in manchen Fällen aber auch bis zu einer Stunde betragen, obgleich 30 Minuten die bevorzugte obere Grenze ist. Beim Zusammenzählen der ursprünglichen Mischungszeiten erhält man normalerweise eine Mischungsdauer zwischen 15 Minuten und 2 Stunden, z.B. zwischen 20 Minuten oder 1 Stunde, wonach die Mischung wenigstens für eine Stunde, vorzugsweise für zwei Stunden und besonders bevorzugt für vier Stunden oder länger nach Fertigstellung der Mischung beweglich bleiben und nicht gelieren oder fest werden sollte, und vorzugsweise soll die Mischung 10 bis 30 Stunden lang beweglich bleiben, so dass sie auch bei Verarbeitungsverzögerungen oder anderen Herstellungsproblemen, die unerwartet auftreten können, noch verarbeitet werden kann.

Die zusammengemischte Suspension, die die verschiedenen Salze und andere Bestandteile darin gelöst oder in Teilchenform gleichmässig verteilt enthält, wird in herkömmli-

cher Weise einem Sprühtrocknungsturm zugeführt, der normalerweise in der Nähe des Mischers aufgestellt ist. Man lässt z.B. die Suspension aus dem Boden des Mischers in eine Verdrängerpumpe fallen, in der sie mit hohem Druck durch Sprühdüsen im oberen Teil eines herkömmlichen Sprühturms (vom Typ einer Gegenstrom- oder Gleichstromanlage) gepresst wird, wobei die Tröpfchen der Suspension durch ein heisses, trocknendes Gas fallen, das gewöhnlich aus Verbrennungsprodukten von Heizöl oder natürlichem Gas besteht, in dem die Tröpfchen zur gewünschten Kugelform getrocknet werden. Während des Trocknens können Teile des Bicarbonats (falls vorhanden) zu Carbonat umgewandelt werden, wobei Kohlendioxid freigesetzt wird, das in Verbindung mit dem geringen Gehalt an Polyacrylat (falls vorhanden) in der Mischung, die sprühtrocknet werden soll, die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Kügelchen verbessert und dazu beiträgt, dass sie grössere Mengen an Flüssigkeit absorbieren können, wie z.B. flüssiges nichtionogenes Tensid, das nachträglich auf die Kügelchen gesprüht werden kann. Auch die Anteile an Zeolith, Bentonit und Polyphosphat (falls vorhanden) in den Grundkügelchen begünstigen die Absorption von Wasser und die Herstellung von festen Kügelchen, und das Polyacrylat verbessert ebenfalls die Eigenschaften der Kügelchen und fördert das schnellere Trocknen, wodurch die Durchsatzgeschwindigkeit des Turmes gesteigert wird.

Nach dem Trocknen wird das Produkt in der Regel gesiebt, um die gewünschten Teilchengrößen, z.B. von 2,00 bis 0,250 oder 0,149 mm, auszusieben. Auf das klassierte Produkt kann danach das nichtionogene Tensid aufgesprüht werden. Zwar ist die vorstehende Beschreibung zur Herstellung von sprühtrockneten Grundkügelchen aus verschiedenen Gründen bevorzugt, beispielsweise wegen der Schüttdichte, der Gleichförmigkeit und der Fließfähigkeit und Festigkeit des Produktes sowie wegen der erhaltenen Sorptionseigenschaften, die Erfindung umfasst jedoch auch die Anwendung anderer äquivalenter oder nahezu äquivalenter Grundkügelchen, wie z.B. Agglomerate, gemischte Granulate oder zermahlene, granulierten oder zerhackte Teilchen.

Das nichtionogene Tensid wird gewöhnlich bei erhöhter Temperatur, wie 30 bis 60 °C, z.B. bei 50 °C, eingesetzt, um sicherzustellen, dass es flüssig ist. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird es in gewünschter Weise fest und ähnelt dabei oft einem wachartigen Feststoff. Selbst wenn das nichtionogene Tensid bei Raumtemperatur etwas klebrig ist, hat dies auf die Fließfähigkeit des Endproduktes keinen nachteiligen Einfluss, da das Tensid unter oder in die Oberfläche der Kügelchen eindringt. Das Tensid wirkt auch in der Hinsicht, dass es die Builder und anderen Bestandteile der Grundkügelchen umhüllt und auf diese Weise nachträglich aufgebrauchte Polyester vor dem Kontakt und der Umsetzung mit den Grundkügelchen schützt, was sonst der Fall sein könnte, insbesondere dann wenn der Builder alkalisch und wasserlöslich ist und die Zusammensetzung in einer feuchten Atmosphäre gelagert wird.

Übrigens kann das Vorhandensein von nur teilweise hydratisiertem Zeolith in den Zusammensetzungen die relative Feuchtigkeit im eingesiegelten Waschmittelbehälter erniedrigen und dadurch ebenfalls dazu beitragen, die Hydrolyse des Polyesters zu unterbinden.

Das nichtionogene Tensid, das bevorzugt als Spray oder in Form von Tropfen auf die sich bewegenden oder rotierenden Kügelchen aufgebracht wird, ist vorzugsweise ein Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol, wie vorstehend beschrieben wurde, aber auch andere nichtionogene Tenside können verarbeitet werden. Das Enzympräparat (kurz als Enzym bezeichnet, obwohl bekannt ist, dass das Präparat auch ein Trägermaterial enthält), wasser-

erhaltiges Silikat, falls eingesetzt, SR-Polymeres und pulverförmige Hilfsstoffe können auf die Grundteilchen aufgestäubt oder mit ihnen vermischt werden, und das Parfüm und andere Flüssigkeiten, die nachträglich zugefügt werden, können zu einem geeigneten Zeitpunkt vor oder nach dem Zusatz der Pulver aufgesprüht werden. Wenn das SR-Polymeres in oder mit nichtionogenem Tensid angewandt wird, werden die Grundkügelchen ebenso wie das Polymeres und das Tensid bevorzugt auf einer erhöhten Temperatur, z.B. von 50 bis 60 °C, gehalten, so dass das Eindringen der Mischung in die Grundkügelchen begünstigt wird und auf diese Weise stabile, freifliessende Produkte erhalten werden. Dadurch, dass das nichtionogene Tensid das Polymeres umhüllt oder wenigstens verdünnt, trägt es dazu bei, dass der Kontakt zwischen dem Polymeren und dem Buildersalz eingeschränkt wird, wodurch das Polymeres stabilisiert und die Schmutzauswaschbarkeit verbessert wird. Obwohl Bentonit mit den anderen Komponenten der Seifenmischermischung gemischt werden kann und ein solches Verfahren auch bevorzugt wird, kann es auch nachträglich zu den Grundkügelchen zugefügt werden, wobei diese Grundkügelchen auch bereits das Tensid absorbiert enthalten können. Der Zusatz des Bentonits kann in Form eines Pulvers oder als Agglomerat erfolgen, und falls es zusammen mit dem Polymeren zugefügt wird, kann es dazu beitragen, den Kontakt des Polymeren mit dem Builder zu begrenzen und dadurch ebenfalls die Zusammensetzung zu stabilisieren. Ähnliche Wirkungen können durch Vormischen des Polymeren als Pulver oder in anderer geeigneter Form mit anderen chemisch nicht reaktiven Materialien erhalten werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen des Polymeren und des nichtionogenen Tensids auf die Grundkügelchen besteht in der Herstellung von Teilchen aus einem Builder oder einem Buildergemisch für das nichtionogene Tensid, dem Lösen und/oder Dispergieren eines im wesentlichen wasserfreien SR-Polymeren in dem in flüssigem Zustand befindlichen nichtionogenen Tensid und Aufsprühen der erhaltenen flüssigen Mischung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem auf die sich bewegenden Oberflächen der Builderteilchen, wobei das nichtionogene Tensid und das Polymeres über die Teilchen verteilt werden. Besonders bevorzugt werden als SR-Polymeres die vorstehend beschriebenen bevorzugten Polymere und als nichtionogenes Tensid ein Kondensationsprodukt aus einem höheren Fettalkohol mit 12 bis 16 C-Atomen und 3 bis 20 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol eingesetzt. Die Builder-Grundkügelchen, auf die die Lösung aus nichtionogenem Tensid und Polymerem aufgesprüht werden, enthalten 60 bis 99 Gew.-% Builder und 1 bis 20 Gew.-% Wasser. Die fertige Waschmittelzusammensetzung enthält 5 bis 30 Gew.-% nichtionogenes synthetisches organisches Tensid, 30 bis 80 Gew.-% eines Builders oder Buildergemisches für ein solches Tensid, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% des SR-Polymeren.

Die Lösungen und/oder Dispersionen aus nichtionogenem Tensid und Polymerem, die geeignet sind zum Aufsprühen auf die Builderteilchen, wodurch die erfindungsgemässen, die Schmutzablösung fördernden teilchenförmigen nichtionogenen synthetischen Waschmittelzusammensetzungen hergestellt werden, enthalten das nichtionogene Tensid in flüssigem Zustand, in dem das SR-Polymeres gelöst oder suspendiert ist.

Vorzugsweise enthält die Lösung des SR-Polymeren einen Wassergehalt von weniger als 2 Gew.-%, und die Lösung wird gewöhnlich auf einer Temperatur im Bereich von 40 bis 70 °C, vorzugsweise von 45 oder 50 bis 55 oder 60 °C, gehalten und bei dieser Temperatur in gewünschter Weise auf die Builder-Grundkügelchen aufgesprüht, wobei die erfindungsgemässe, die Schmutzablösung fördernde Waschmittelzusammensetzung gebildet wird.

Die flüssige Zusammensetzung aus nichtionogenem Tensid und SR-Polymerem enthält im allgemeinen wenigstens ein Copolymer aus Polyethylenterephthalat und Polyoxyethylen-terephthalat und ein normalerweise festes Kondensationsprodukt aus höherem Fettalkohol und Ethylenoxid oder Ethylenglykol, wobei beide Produkte wasserfrei sind oder einen sehr geringen Wassergehalt besitzen, so dass die Stabilität des Polymeren ausreichend erhalten bleibt, so dass die Waschmittelzusammensetzung nach zweckentsprechender Lagerung noch annehmbare, die Schmutzablösung fördernde Eigenschaften besitzt. Im allgemeinen ist der Wassergehalt des nichtionogenen Tensids und des Polymeren nicht grösser als 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht grösser als 2 Gew.-% für jedes der beiden Produkte, und er liegt besonders bevorzugt im Bereich bis zu 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bis zu 0,2 Gew.-% für jede der beiden Verbindungen, wobei es ideal ist, wenn beide Verbindungen vollständig wasserfrei sind.

Dementsprechend ist der Wassergehalt, der in einer besonders bevorzugten Ausführungsform bei 0,1 Gew.-% liegt, ebenso gültig für die gesprühte Zusammensetzung. Obwohl das nichtionogene Tensid normalerweise fest ist, können auch normalerweise flüssige Tenside in einer Menge von z.B. 5 bis 10 Gew.-% eingearbeitet werden, je nach den vorliegenden Umständen und unter Berücksichtigung der Fliessfähigkeit der fertigen Waschmittelzusammensetzung, und manchmal kann auch ein normalerweise flüssiges Tensid allein eingesetzt werden, obwohl dies nicht bevorzugt wird.

Die Konzentration des Polymeren in dem nichtionogenen Tensid liegt normalerweise im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%, z.B. bei etwa 13 Gew.-%. Wenn auch andere Materialien zusammen mit dem Polymeren in dem nichtionogenen Tensid vorliegen, dann wird die Menge entsprechend angepasst. Die Mengen an solchen zusätzlichen Materialien, wie Färbemitteln, Parfüm, Füllstoffen oder Dispersionsmitteln, z.B. Bentonit, sind begrenzt und überschreiten selten eine Gesamtmenge von 10 Gew.-%, vorzugsweise sind sie auf 5 Gew.-% beschränkt und besonders bevorzugt liegen sie bei nicht mehr als 2 Gew.-%. Häufig werden unlösliche Materialien, wie Bentonit, nicht mit versprüht, obwohl sie auf den Sprühvorgang einen günstigen Einfluss haben, da sie bis zu einer gewissen Masse das Eindringen des flüssigen Materials in die Teilchen oder in das Innere der Grundkugeln unterbinden, wodurch manchmal ein schlechtes Fließen oder eine gewisse Klebrigkeit der fertigen Zusammensetzung verursacht wird.

Zum Versprühen der flüssigen Lösung oder Mischung bei erhöhter Temperatur auf die Grundkugeln können verschiedene Arten von Mischvorrichtungen eingesetzt werden, von denen rotierende Trommeln häufig bevorzugt werden. Solche rotierenden Trommeln können aus verlängerten Hohl-trommeln bestehen, die manchmal mit Trennwänden oder Flügeln ausgerüstet sind, die dazu beitragen, dass sich beim Rotieren der Trommel Vorhänge der sich bewegenden Grundteilchen bilden. Solche Trommeln können um einen geeigneten Winkel geneigt sein, gewöhnlich 2 bis 15° von der Horizontalen, und sie können mit einer geeigneten Geschwindigkeit rotieren, z.B. mit 2 bis 30 Umdrehungen pro Minuten, gewöhnlich mit 4 bis 20 Umdrehungen pro Minute. Die Rotationsdauer in der Trommel liegt in der Regel bei etwa 1 bis 20 Minuten, vorzugsweise bei 2 bis 15 Minuten und häufig bei etwa 4 bis 6 Minuten. Die flüssigen Spraytröpfchen können unter Verwendung standardisierter Sprühdüsen hergestellt werden, wobei auch Mehrfachdüsen angewandt werden können. In manchen Fällen können auch separate Düsen für Parfüm und für die das Tensid und das Polymere enthaltende Lösung eingesetzt werden. Die flüssigen Tröpfchen des Sprays haben normalerweise einen Durchmesser von 50 bis

500 µm, vorzugsweise von 50 bis 250 µm, aber auch größere Teilchen können verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Absorption zufriedenstellend ist und ein Klumpen und Agglomerieren vermieden wird. Zur Vermeidung von Verklumpung wird der flüssige Sprühstrahl vorzugsweise horizontal oder bis zu einem gewissen Grade aufwärts gerichtet auf die sich kontinuierliche bewegenden Oberflächen der Grundkugeln, die in der geneigten Trommel rollieren, wobei sie einen «Vorhang» aus Teilchen bilden.

Ausser den hier bevorzugten rotierenden Trommeln können auch andere entsprechende Vorrichtungen und Mischer eingesetzt werden, und obgleich das Sprühen der Flüssigkeit auf einen Vorhang von fallenden (oder steigenden) Kugeln bevorzugt wird, können auch andere Anwendungen der Flüssigkeit auf die Grundkugeln, beispielsweise in Form von Tröpfchen, Strömen, Filmen usw. unter besonderen Umständen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führen. Während kontinuierliche Verfahren zur Anwendung der Flüssigkeit auf die Grundkugeln bevorzugt sind, können diskontinuierliche Verfahren ebenfalls angewandt werden, wobei diese häufig, insbesondere bei relativ niedrigen Produktionsgeschwindigkeiten, wirtschaftlicher sein und zu einheitlicheren Produkten führen können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten die Teile Gewichtsteile.

Beispiele 1 bis 4

Es wurden die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Waschmittelzusammensetzungen hergestellt.

	Beispiele	1	2	3	4
35	Nichtionogenes Tensid («Alfonic 1214-60C», 40% C ₁₂₋₁₄ Fettalkohole mit 60% Ethylenoxid	20,0	20,0	20,0	20,0
	Pentatriumtripolyphosphat	57,0	—	—	—
40	Natriumsilikat (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:2,4)	9,2	—	5,0	10,8
	Optischer Aufheller (Tinopal 5BM)	1,3	1,7	1,7	1,7
	Parfüm (Balirose)	0,25	0,25	0,25	0,25
	Feuchtigkeit, freigesetzt nach halbstündigem Erwärmen auf 105 °C	7,5	8,0	5,5	2,5
45	Enzympulver (Alcalase oder Maxazym 375)	1,3	1,3	1,3	1,5
	Farbstoff (Blau, Mischung Nr. 5)	0,05	—	—	—
	Farbstoff (Polar Brilliant Blau)	0,44	—	—	—
50	Pigment (Ultramarinblau)	—	0,2	0,2	0,2
	SR-Polymeres (QCF oder QCJ)	3,0	3,0	3,0	3,0
	partiell hydratisierter kristalliner Zeolith 4A (20% Feuchtigkeit)	—	27,0	24,0	—
	Bentonit (Thixo-Jel Nr. 1)	—	5,0	5,0	—
55	wasserfreie Soda	—	11,3	3,0	24,0
	Natriumbicarbonat	—	22,6	—	33,0
	Natriumpolyacrylat (Alcosperse 10/D)	—	0,5	—	—
	Trinatriumnitilotriacetat-Monohydrat	—	—	30,0	—
60	Magnesiumsulfat	—	—	—	1,0
	Natriumcitrat	—	—	—	0,5

In jeder der vorstehend angegebenen Zusammensetzungen wurden die Grundkugeln durch Zusammenmischen der angezeigten Bestandteile in wässrigem Medium in einem Seifenmischer hergestellt, wobei die Mischung sämtliche

Grundbestandteile als 55%ige Feststoffkonzentration in entionisiertem Wasser bei einer Temperatur von etwa 60 bis 70 °C enthält. Niedrigere Temperaturen können bei bestimmten Formulierungen ebenfalls angewandt werden.

Während des Mischens der verschiedenen Bestandteile wurde die Mischgeschwindigkeit zunächst auf mittlere und zuletzt auf hohe Geschwindigkeit gesteigert, und nachdem sämtliche Bestandteile zugegeben worden waren, was etwa 15 Minuten in Anspruch nahm, wurde das Mischen für etwa 1 Stunde fortgesetzt. (In manchen Fällen kann das Mischen auch bis zu 4 Stunden fortgesetzt werden.) Während des Mischens kann ein Teil des Wassers, z.B. etwa 2 bis 6%, durch Verdampfen verlorengehen und, falls gewünscht, durch eine entsprechende Wassermenge ergänzt werden. Während der Mischungsdauer blieb die Seifenmischeraufschlammung kontinuierlich beweglich und gelierte nicht, wurde nicht fest und ballt sich nicht zusammen. Da Bicarbonat während des Sprühtrocknens teilweise zu Carbonat zersetzt wird, können die Mengen an Bicarbonat und Carbonat in der Seifenmischerformulierung variiert werden, je nach den Betriebsbedingungen des verwendeten Sprühturms.

Etwa 5 Minuten, nachdem sämtliche Bestandteile der Seifenmischermischung zugegeben waren, liess man die Mischung aus dem Mischer in eine Pumpe fallen, die die Suspension bei einem Druck von etwa 21 kg/cm² in den oberen Teil eines Gegenstrom-Sprühturms pumpt, in dem die anfängliche Lufttemperatur zum Trocknen bei etwa 430 °C und die Endtemperatur bei etwa 105 °C lag. Die erhaltenen Grundkugeln besaßen eine Schüttdichte von etwa 0,4 g/cm³ für das erste Beispiel und etwa 0,7 g/cm³ für die Beispiele 2 bis 4, und zwar nachdem die Grundkugeln auf eine Teilchengröße von 2,00 bis 0,250 mm ausgesiebt worden waren. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kugeln des Beispiels 1 lag bei etwa 9,4%, des Beispiels 2 bei etwa 10%, des Beispiels 3 bei etwa 6,9% und des Beispiels 4 bei etwa 3,1%. Die Grundkugeln waren freifliessend (allgemein mit etwa einer 80%igen Strömungsgeschwindigkeit), nichtklebrig, zufriedenstellend porös, hatten eine feste Oberfläche und konnten wesentliche Anteile des flüssigen nichtionogenen Tensids rasch absorbieren, ohne dabei unerwünscht klebrig zu werden.

Die Waschmittelprodukte wurden aus den sprühgetrockneten Grundkugeln dadurch hergestellt, dass das normalerweise wachsartige nichtionogene Tensid auf die Oberflächen der rotierenden Kugeln aufgesprüht wurde, vorzugsweise, während die Kugeln in einer rotierenden Trommel gemischt wurden. Neodol 23-6,5, 23-7, 25-7 und manchmal auch 45-11 können anstelle des Alfonic 1214-60C eingesetzt werden. Das nichtionogene Tensid wurde in erwärmtem flüssigen Zustand bei einer Temperatur von etwa 45 bis 55 °C eingesetzt und in einer solchen Menge versprüht, dass das Endprodukt etwa 20% nichtionogenes Tensid enthielt. In einigen Fällen, wie vorstehend erwähnt, kann das SR-Polymere in dem nichtionogenen Tensid gelöst sein, wobei dann die Temperatur des nichtionogenen Tensids und des Polymeren im Bereich von 45 bis 60 °C, vorzugsweise von 50 bis 55 °C, liegt. Es können aber auch andere geeignete Temperaturen angewandt werden, bei denen das Polymere in dem nichtionogenen Tensid löslich ist.

Das proteolytische Enzym wird in pulveriger Form in einer Menge angewandt, dass es in der gewünschten Konzentration in dem Produkt vorliegt, und Parfüm wird auf das Produkt in einer Menge aufgesprüht, dass es in der gewünschten Konzentration darin vorliegt. Die erhaltenen Waschmittelzusammensetzungen haben Schüttdichten, die etwa gleich hoch oder bis zu 0,1 g/cm³ höher als die Schüttdichten der Grundkugeln sind, liegen aber in jedem Falle in den Bereichen, die vorstehend angegeben sind. Die Pro-

dukte haben ein attraktives und vorschrittmässiges Aussehen, sind freifliessend und nicht staubend. Ähnliche Produkte können hergestellt werden durch Mischen des gepulverten oder teilchenförmigen SR-Polymeren mit einem niedrigen Feuchtigkeitsgehalt, der vorzugsweise weniger als 2% beträgt, mit dem Enzym oder mit einem Teil oder der gesamten, in der Formulierung vorgesehenen Menge an Bentonit und Aufstäuben der Mischung auf die Grundkugeln oder Vermischen der Mischung mit solchen Kugeln entweder vor oder nach Aufbringen des nichtionogenen Tensids, wobei das nachträgliche Aufbringen bevorzugt wird. Solche Anwendungen des Polymeren können auch getrennt von dem Enzym und/oder Bentonit vorgenommen werden.

Die oben beschriebenen erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen sind ausgezeichnete Grob- oder Vollwaschmittel, die insbesondere vorteilhaft zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen eingesetzt werden können. Wenn diese Waschmittelzusammensetzungen in einer Konzentration von etwa 0,05 bis 0,15%, z.B. von 0,06%, in beispielsweise einem Topplader mit 64 Liter Fassungsvermögen eingesetzt werden, dann wird beim Waschen von normalen Füllungen aus Textilien mit 100% Polyester und solchen mit 65% Polyester und 35% Baumwolle ein ausgezeichnetes Waschergebnis erhalten, wie man es bei Kenntnis der Bestandteile des Waschmittels erwarten würde, aber zusätzlich zeigen die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen noch eine bemerkenswerte Schmutzauswaschbarkeit aus solchen Stoffen. Dies gilt auch beim Einsatz der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen in Haushaltswaschmaschinen oder kommerziellen Waschmaschinen, ganz gleich, ob es sich dabei um Waschmaschinen vom Typ der Topplader oder Frontlader handelt oder um Waschmaschinen von europäischer Bauart, die mit höheren Konzentrationen arbeiten. In jedem Falle werden zufriedenstellende Waschergebnisse erhalten, wobei regelmässig auch der zusätzliche Effekt einer bemerkenswerten Schmutzauswaschbarkeit aus solchen Stoffen auftritt. Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen sind auch zum Waschen von Nylonstoffen, Baumwollstoffen, Stoffen aus Acetatfasern und Acetatfaser-Baumwolle-Mischgeweben geeignet und fördern die Schmutzauswaschbarkeit auch aus solchen Materialien, wenngleich nicht in dem gleichen starken Masse wie bei den Polyesterfasern.

Bei den Prüfungen auf die Waschwirkung und die Schmutzauswaschbarkeitswirkungen der Zusammensetzungen wurde eine Waschmaschine vom Typ Whirlpool Suds Saver verwendet, wobei die Wassertemperatur etwa 45 °C betrug und das Wasser eine Gesamthärte von etwa 220 ppm, berechnet als CaCO₃, an Calcium- und Magnesiumionen aufwies. Die Waschkdauer betrug bei allen Versuchen etwa 15 Minuten und das Gewichtsverhältnis von Wäsche zu Wasser betrug etwa 1:20. Die Wäsche wurde jeweils zweimal automatisch gespült und dann in einem automatischen Wäschetrockner getrocknet.

Das Schmutzauswaschbarkeitsvermögen ist eine wichtige Eigenschaft der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen und des erfindungsgemässen Waschverfahrens, denn es ist seit langem bekannt, dass ölige Verschmutzungen, wie Motoröle und Fette, eine besondere Affinität zu synthetischen organischen Polymerfaserstoffen besitzen und daher oft schwierig aus diesen Stoffen mit Hilfe herkömmlicher Waschmittel zu entfernen sind. Das in den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen vorgesehene SR-Polymere ist eine wesentliche Hilfe bei der Entfernung solcher öli- ger Verschmutzungen oder Flecken aus der Wäsche und verbessert das Reinigungsvermögen der Produkte. Diese Wirkung ist besonders ersichtlich bei wiederholtem Waschen der Wäsche, gewöhnlich bei bis zu 5maligem Waschen der mit

den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen (oder mit äquivalenten Waschwasserlösungen).

Trotz der offensichtlichen Ablagerungen des SR-Polymeren auf den Trägergeweben erhalten solche Stoffe keinen unerwünschten wachsartigen Griff, verändern auch nicht wesentlich ihr Aussehen oder ihre normalerweise erwünschten Eigenschaften und Blockieren oder Hemmen auch nicht den Durchgang von Feuchtigkeit, so dass Schweissabsonderungen des Trägers ungehindert verdunsten können. Die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen liefern daher eine Schmutzauswaschbarkeit, ohne dass damit nachteilige andere Eigenschaften verbunden sind, und sie verbessern den Tragekomfort der gewaschenen Kleidungsstücke. Die fertigen erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen weisen eine zufriedenstellende Stabilität während der Lagerung bei vernünftigen Lagerzeiten auf, wenn ein wasserfreies oder im wesentlichen wasserfreies Polymeres eingesetzt wird, der Wassergehalt der restlichen Waschmittelzusammensetzung niedrig gehalten wird, d.h. nicht grösser als etwa 10 Gew.-% und vorzugsweise nicht grösser als 5 Gew.-% ist, und wenn das Produkt kein überschüssiges Alkali enthält und Lagerungsbedingungen ohne eine übermässige Feuchtigkeit eingehalten werden, so dass die Polymeren keiner unerwünschten Hydrolyse oder anderweitigen Zersetzung oder Umesterung unterliegen, wodurch ihre Schmutzauswaschbarkeit und weitere günstige Eigenschaften der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen nachteilig beeinflusst werden könnten. Aber selbst beim Vorliegen von höherer Feuchtigkeit und einem grösseren Alkaligehalt können geeigneten Produkte erhalten werden, wobei es in diesem Falle wünschenswert sein kann, grössere Mengen des SR-Polymeren zu verwenden als Ausgleich für gewisse ungünstige Einflüsse aufgrund von Zersetzungen bei der Lagerung unter ungünstigen Bedingungen.

Zusätzlich zu den vorteilhaften Ergebnissen, die Verbraucher mit den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen erzielten und die eine verbesserte Schmutzauswaschbarkeit beim Waschen normaler Wäschefüllungen mit mit Ölen oder Fetten verschmutzten Wäschestücken zeigen, wurden auch Vergleichsversuche durchgeführt, bei denen mit schmutzigen Motorölen verunreinigte Stoffproben aus Polyester und Polyester-Baumwoll-Mischungen entweder mit einer erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzung oder mit einem Waschmittel, das in seiner Zusammensetzung der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzung entsprach mit dem Unterschied, dass es kein SR-Polymeres enthielt, gewaschen wurden, wobei ebenfalls nur die mit den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen gewaschenen Wäschestücke eine verbesserte Schmutzauswaschbarkeit nach wiederholter Anwendung der erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzung zeigten. Diese Ergebnisse werden ferner durch Prüfungen der gewaschenen Wäsche mit einem Reflexionsmessgerät bestätigt, wobei ausserdem festgestellt wurde, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen auch ein verbessertes Schmutztragevermögen aufweisen, wenn sie gegenüber öligen und fettigen Verschmutzungen geprüft werden.

Auch wenn z.B. die vorstehenden Formulierungen dahingehend verändert werden, dass der Anteil des Polymeren um $\pm 20\%$ oder $\pm 50\%$ (auf 1,5, 2,4, 3,6 oder 4,5%) geändert wird, erhält man ähnliche Ergebnisse, wobei jedoch Zusammensetzungen mit einem grösseren Anteil an Polymeren auch eine bessere Schmutzauswaschbarkeitswirkung zeigen. Auch wenn man in ähnlicher Weise die Anteile an Builder, nichtionogenem Tensid und Bentonit, Polyacrylat und Enzymbestandteilen ändert, wobei die Rezepturen innerhalb der oben angegebenen Bereiche eingehalten werden, dann erhält man ebenfalls geeignete Produkte mit verbesserter Schmutzauswaschbarkeit, verbessertem Schmutztragevermögen und weiteren

vorteilhaften Eigenschaften.

Verwendet man z.B. anstelle der besonders bevorzugten SR-Polyester andere Polyester mit davon abweichenden Molekulargewichten und/oder Molverhältnissen von Ethylenoxidenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat und/oder Ethylenoxid zu Terephthalat, wie z.B. die Polyester der Alkaryl Chemicals Inc. mit den Bezeichnungen HS-15, 2045-35, 2056-36, 2056-38, 2056-39 und 2056-40, die niedrigere Molekulargewichte und andere hydrophil-hydrophobe Verhältnisse aufweisen, dann sind die Schmutzauswaschbarkeits-eigenschaften der Waschmittelzusammensetzungen in der Regel nicht so gut wie die der erfindungsgemässen bevorzugten Waschmittelzusammensetzungen, und auch das Schmutztragevermögen und die Tragekomforteigenschaften sind nicht so gut. Das gleiche trifft gewöhnlich zu für Polyester, bei denen das Molekulargewicht der Polyoxyethyleneinheiten kleiner als 3000, z.B. 500 bis 700, ist, selbst wenn die Polyester sonst das vorgeschriebene Molekulargewicht aufweisen, wobei jedoch solche Materialien eingesetzt werden können und unter bestimmten Bedingungen und für besondere Materialien und Verschmutzungen auch annehmbare Schmutzauswaschbarkeitswirkungen ergeben, falls sie auf die Builder-Grundkugeln aufgebracht werden, wie beschrieben wurde.

Beispiele 5 bis 8

Die in den Beispielen 1 bis 4 angegebenen Zusammensetzungen wurden ohne das SR-Polymeres hergestellt und das Polymeres gleichzeitig mit oder nach der Zugabe der Waschmittelzusammensetzungen dem Waschwasser zugefügt, und zwar entweder als eine flüssige Dispersion oder in Form feinzerteilter Teilchen. Dabei wurden ebenfalls die gewünschten Waschergebnisse und Schmutzauswaschbarkeitsresultate erhalten.

Bei Zusatz eines Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 22 000, wobei der grösste Teil des Polymeren Molekulargewichte im Bereich von 20 000 bis 25 000 und die Polyoxyethylenterephthalat-Komponente darin ein Molekulargewicht von etwa 3400 mit einem Bereich von etwa 3000 bis 3700 oder 4000 aufwies und das Molverhältnis von Polyethylenterephthalateinheiten zu Polyoxyethylenterephthalateinheiten in dem Polymeren etwa 3:1 und das Molverhältnis von Ethylenoxid zu dem Phthalsäureanteil etwa 22:1 betrug, und der Prozentsatz eines solchen Polymeren im Waschwasser bei etwa 0,002% lag, wurden im wesentlichen die gleichen guten Waschwirkungen und Schmutzauswaschbarkeits-eigenschaften, Schmutztragevermögen und Tragekomforteigenschaften erhalten, wobei kein Unterschied festgestellt werden konnte, ob die Waschmittelzusammensetzung mit einem Gehalt des Polymeren dem Waschwasser zugesetzt wurde oder ob die Waschmittelzusammensetzung zuerst und danach der gewünschte Anteil des SR-Polymeren (z.B. «Alkaryl QCF» oder «QCJ») in Form einer flüssigen Dispersion (mit etwa 16% Feststoffen, in Wasser) oder in Form von teilchenförmigen, vorzugsweise feinzerteilten Feststoffen zugefügt wurde. Dabei wurden die gleichen Waschbedingungen und Waschprüfungen angewandt wie in den Beispielen 1 bis 4, die oben beschrieben wurden.

In ähnlicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 4 erhielt man bei Verwendung der weniger bevorzugten SR-Polymeren, die in Beispiel 1 bis 4 erwähnt wurden, unter sonst vergleichbaren Bedingungen weniger zufriedenstellend, aber immer noch brauchbare Ergebnisse.

Beispiel 9

78,7 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen Grundkugeln (ohne einen Gehalt an nichtionogenem Tensid, Parfüm, Enzympulver oder SR-Polymerem) wurden mit 19,4 Gewichtsteilen nichtionogenem Tensid («Alfonic 1214-60C») zugegeben.

bei erhöhter Temperatur besprüht oder in anderer Weise gemischt, wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben. Danach wurde das SR-Polymere in fester Form, das nicht mehr als 2% Feuchtigkeit und kein oberflächenaktives Dispersionsmittel enthielt (z.B. «Alkaril QCF»), ebenfalls mit den Grundkugeln gemischt, wobei eine Waschmittelzusammensetzung erhalten wurde, die 2,9 Gew.-% des SR-Polymeren enthielt. Saubere Stoffproben aus verschiedenem Material wurden in einer automatischen Whirlpool-Waschmaschine vom Topplader-Typ, die eine Waschtrommel mit einem Fassungsvermögen von etwa 64 Litern besass, gewaschen. Diese Stoffproben wurden zusammen mit einer standardisierten Wäschebeschickung von etwa 3,6 kg und 40 g der Waschmittelzusammensetzung, die eine Schüttdichte von etwa 0,5 g/cm³ besass, zum Waschwasser zugefügt, das etwa 200 ppm gemischte Calcium- und Magnesiumcarbonate, berechnet als Calciumcarbonat, enthielt und dessen Temperatur etwa 49 °C betrug. Je zwei Stoffproben von 6 verschiedenen Textilstoffen wurden eingesetzt. Die Textilien wurden gewaschen, wobei der normale Waschgang für Waschmaschinen unter Einschluss des Spülens benutzt wurde, und die Stoffproben anschliessend getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Stoffproben in ihrer Mitte mit jeweils dem gleichen Volumen (etwa 3 Tropfen) eines gebrauchten schmutzigen Motoröls angeschmutzt. Danach wurden die Stoffproben mit der gleichen Waschmittelzusammensetzung erneut gewaschen. Der Weissgrad der angeschmutzten Flächen der Stoffproben wurde unter Verwendung eines Reflexionsmessgerätes abgelesen. Da mit den Ablesungen nur der Weissgrad gemessen wird und das gebrauchte Motoröl schwarz war, waren die abgelesenen Werte direkt proportional zu der Wirksamkeit der das Polyethylen-Polyoxyethylen-Copolymere enthaltenden Waschmittelzusammensetzung hinsichtlich ihrer Schmutzauswaschbarkeitswirkung. Dieselbe Prüfung wurde mit Vergleichsproben durchgeführt, wobei die Stoffproben zuerst in der Waschmittelzusammensetzung, die kein Polyethylen-Polyoxyethylen-Copolymeres enthielt, gewaschen wurden, worauf die Proben mit schmutzigem Motoröl angeschmutzt und dann erneut mit der gleichen Waschmittelzusammensetzung gewaschen wurden. Zum Vergleich wurde auch der Weissgrad der nicht angeschmutzten Stoffproben gemessen.

Gemessener Weissgrad

Material der Stoffproben	Versuch	Vergleichsversuch	nicht angeschmutzte Stoffprobe
einflächiger Dacronstoff	89	37	89
doppelflächiger Dacronstoff	87	40	88
Dacron/Baumwoll-Mischung (65/35)	76	60	88
Baumwoll-Frottiertoff (14% Polyester)	77	68	90
Perkal-Baumwollstoff	78	76	90
Qiana-Nylonstoff	56	57	88

Wie die Daten zeigen und sehr leicht visuell nachprüfbar ist, erreicht die Ölentfernung bei sämtlichen Dacron-Stoffproben scheinbar 100% und ist wesentlich besser als die der Vergleichsprüfungen für Dacron/Baumwolle- und Baumwolle-Frottiertierstoffproben. Geringe Verbesserungen werden für Perkal-Baumwollstoff festgestellt, dagegen wird für Qiana-Nylonstoff die Entfernung der öligen Verschmutzung durch das vorherige Waschen dieser Stoffprobe mit der das SR-Copolymere enthaltenden Waschmittelzusammensetzung

nicht gefördert. Es wurde jedoch festgestellt, dass von einigen Nylonstoffen die Verschmutzung nach der Behandlung mit den Waschmittelzusammensetzungen der vorhergehenden Beispiele viel leichter entfernt werden und dass auch bei einigen Baumwollstoffen gleiche Ergebnisse erzielt werden. Ausserdem lassen sich vorteilhafte Wirkungen des Schmutztragevermögens auf den verschiedenen oben angegebenen Stoffproben unter Verwendung eines Reflexionsmessgerätes nachprüfbar nachweisen. Prüfungen, bei denen der Schmutz zum Waschwasser zugefügt wurde und die Menge des auf den Stoffproben abgelagerten Schmutzes während des Ablassens des Waschwassers aus der Waschmaschine gemessen wurde, ergaben ähnliche Ergebnisse.

Zusätzlich zu den beschriebenen, die Schmutzablösung fördernden Eigenschaften und dem Schmutztragevermögen besitzen die gewaschenen Stoffproben als weiteren Vorteil eine verhältnismässig leicht Durchlässigkeit für Wasserdampf; infolgedessen wird die Verdampfung von Wasser von ihren Oberflächen im Unterschied zu Stoffen mit normaler Weise wachsartigen Niederschlägen auf ihren Geweben, wie quaternären textilweichmachenden Chemikalien und anderen hydrophoben Substanzen, praktisch nicht behindert.

Ähnliche Ergebnisse, wie sie in diesem Beispiel dargelegt sind, werden auch durch Verwendung der Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 8 und durch getrennte Zusätze von «Alkaril-QCF» in Form fester Teilchen oder einer wässrigen Dispersion in die Waschmaschine erhalten. Ausserdem können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen in konzentrierten wässrigen Lösungen und/oder Suspensionen, z.B. von 2 bis 30% (oder 5 bis 10%), dazu verwendet werden, Teile der Kleidung, die mit öligem Material verschmutzt sein können, vor dem Waschen vorzubehandeln. Eine solche Behandlung dient dazu, eine nachfolgende schwer zu entfernende Verschmutzung zu verhindern, und ist daher insbesondere zur Behandlung von z.B. Hemdkragen und -manschetten, Arbeitshandschuhen und -schürzen geeignet.

Die vorstehend beschriebenen Rezepturen können in vielfacher Weise verändert werden, z.B. unter Verwendung anderer nichtionogener Tenside, anderer Builder und Builderkombinationen sowie anderer SR-Polymerer entsprechend der vorliegenden Erfindung. Ferner können die Anteile der einzelnen Komponenten innerhalb der angegebenen Bereiche geändert werden, wobei sich vorteilhafte Wirkungen für die gewünschten Typen ergeben.

Es ist überraschend, dass die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen so wirksam und von so annehmbarer und praktischer Stabilität sind, da bisher davon ausgegangen worden war, dass Builder, wie wasserlösliche Buildersalze, nachteilige Wirkungen auf Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Copolymere in anderen Waschmittelzusammensetzungen haben, weil sie offensichtlich die Hydrolyse und Zersetzung derselben begünstigen, wodurch diese Produkte als Mittel, die die Schmutzablösung fördern, unbefriedigend wirken. Dadurch können auch die Eigenschaften der Copolymeren so geändert werden, dass sie die Textilien, auf denen sie niedergeschlagen werden, für den Träger unbehaglich machen.

Überraschenderweise treten solche Störungen der Buildersalze in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen nicht auf, obwohl wasserlösliche Salze vorliegen können, vermutlich wegen der Verwendung von nichtionogenen Tensiden und möglicherweise auch wegen des Vorhandenseins von unlöslichen Buildersalzen, wie Zeolithen, und der Verwendung von Bentonit in einigen dieser Zusammensetzungen, so dass die erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen mit einer brauchbaren Stabilität hergestellt werden können. Die guten Ergebnisse können auch den geringeren Mengen an Waschmittelzusammensetzungen zugeschrieben werden, die im Waschwasser eingesetzt werden, so dass die Build-

derkonzentrationen niedriger sind und dadurch von ihnen ausgehende unerwünschte Wirkungen vermindert werden. Die Kombination aus nichtionischen Bestandteilen und Polymerem ist ebenfalls wichtig.

Obwohl die besonders bevorzugten Polymere einen hohen Grad an Hydrophilie aufweisen, ziehen sie zufriedenstellend substantiv auf die mit ihnen gewaschenen Textilien auf, wie z.B. auf Polyester und Polyester-Baumwoll-Mischungen, und erteilen diesen Faserstoffen gute Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften und einen angenehmen Tragekomfort. Sie weisen daher eine zufriedenstellende Ausgewogenheit von günstigen Eigenschaften auf, sind ausreichend hydrophob, um an den Stoffen zu haften, auf denen sie, wie gewünscht, abgelagert werden sollen, und sind gleichzeitig doch nicht übermässig hydrophob. Sie sind andererseits hydrophil genug, um die Schmutzauswaschbarkeit zu fördern und wasserdurchlässig zu sein, wobei sie nicht übermässig löslich sind. Obwohl man erwarten könnte, dass eine hohe Hydrophilie des Produktes dieses anfällig gegenüber weiterer Hydrolyse und Inaktivierung in Gegenwart von Feuchtigkeit machen könnte, ist dies bei den erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen nicht der Fall. Schliesslich ergibt die Kombination von nicht-ionogenem Tensid und SR-Polymeren zusammen mit den erwähnten Buildern ein Produkt, das ausserordentlich wirksam ölige und fettige Verschmutzungen und Flecken aus synthetischen Textilien vom Typ der Polyester und Polyamide entfernt, wobei es sich bei diesen Flecken um solche handelt, die von den meisten Fachleuten zu der Art von Flecken gerechnet werden, die besonders schwierig aus der Wäsche zu entfernen sind. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen stellen daher besonders verbesserte Waschmittelprodukte dar, und die erfindungsgemäss vorgeschlagenen Waschverfahren sind technisch fortschrittlich.

Beispiel 10

Die Versuche der Beispiele 1 bis 4 wurden wiederholt mit Waschmittelprodukten, die aus sprühgetrockneten Grundkugeln durch Aufsprühen einer ein normalerweise wachsaartiges nichtionogenes Tensid und ein SR-Polymeres enthaltenen Lösung auf die rotierenden Oberflächen der Kugeln hergestellt worden waren, wobei die aufzusprühende Lösung 20 Gewichtsteile des nichtionogenen Tensids und 3 Gewichtsteile des Polymeren enthielt. Die dabei eingesetzte rotierende Trommel war um einen Winkel von etwa 7° geneigt und rotierte mit etwa 4 bis 20 Umdrehungen pro Minute (abhängig von dem Stadium des Sprühens), wobei das Rotieren etwa 4 bis 6 Minuten dauerte. Die aufgesprühte Lösung besass eine Temperatur von etwa 50 °C, und die rotierenden Grundkugeln waren auf die gleiche Temperatur erwärmt. Das Sprühen erfolgte durch eine Druckdüse, die Tröpfchen mit einer Grösse im Bereich von 50 bis 500 µm erzeugt. Der Spray wurde auf einen fallenden Vorhang der sich bewegenden Grundkugeln gerichtet. Anstelle von «Alfonic 1214-60C» kann wenigstens zum Teil auch «Neodol 23-6,5», «23-7», «27-7» oder manchmal auch «45-11» eingesetzt werden. Die Lösungsmenge mit einem Gehalt an nichtionogenem Tensid und Polymerem, die aufgesprüht wird, wird so gewählt, dass die Endprodukte 20% nichtionogenes Tensid und 3% Polymeres enthalten, wie in den Rezepturen angegeben ist.

Das proteolytische Enzym wird in Pulverform eingesetzt, damit es in der gewünschten Konzentration in dem Produkt vorliegt, und Parfüm wird auf das Produkt in einer solchen Menge aufgesprüht, dass es in der gewünschten Konzentration darin vorliegt. Die erhaltenen erfindungsgemässen Waschmittelzusammensetzungen haben eine Schüttdichte, die gleich ist oder bis zu etwa 0,1 g/cm³ höher liegt als diejenige der Grundkugeln, wobei jedoch die vorstehend angegebenen Bereiche eingehalten werden. Die erhaltenen Produkte

sind attraktiv und vorschriftsmässig im Aussehen, freifliessend und nicht staubig.

Die vorstehend beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen sind ausgezeichnete Grob- oder Vollwaschmittel, die sich insbesondere zum Waschen von Haushaltswäsche in automatischen Waschmaschinen eignen. Wenn sie in einer Konzentration von etwa 0,05 bis 0,15%, z.B. von 0,06%, in einer von oben zu bedienenden Waschmaschine (Topplader) mit einem Fassungsvermögen von etwa 64 Litern eingesetzt werden, erhält man beim Waschen einer normalen Wäsche-füllung von Textilien aus 100% Polyester und 65% Polyester/35% Baumwolle ein ausgezeichnetes Waschergebnis. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen lassen sich sowohl in Haushaltswaschmaschinen als auch in kommerziellen Waschmaschinen vorteilhaft einsetzen, ganz gleich, ob es sich dabei um Waschmaschinen vom Typ der Topp-Lader oder Frontlader oder um europäische Waschmaschinen handelt, die mit höheren Konzentrationen arbeiten: in jedem Falle arbeiten diese Zusammensetzungen zufriedenstellend, und die Polymeren zeigen nach der Lagerung verbesserte Wirkungen in bezug auf die Schmutzauswaschbarkeit, verglichen mit dem Polymeren in «ungeschützten» Zusammensetzungen, in denen das Polymere leichter der Hydrolyse oder einem anderen Abbau ausgesetzt ist.

Auch in diesem Falle können die besonders bevorzugten SR-Polyester durch andere, ähnlich aufgebaute Polyester ersetzt werden, die ein anderes Molekulargewicht und/oder andere Molverhältnisse von Ethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat und/oder von Ethylenoxid zu dem Terephthalatanteil haben, wie z.B. die von Alkaril Chemicals Inc. im Handel befindlichen Produkte HS-15, 2056-35, 2056-36, 2056-38, 2056-39 und 2056-40, die ein niedrigeres Molekulargewicht haben und sich im hydrophil-hydrophoben Verhältnis unterscheiden. Auch in diesen Fällen werden akzeptable Lösungen des Polymeren in dem Waschmittel erhalten, aber die Schmutzauswaschbarkeitseigenschaften dieser Waschmittelzusammensetzungen sowie deren Schmutztragevermögen und die Tragekomfort-Eigenschaften sind nicht so gut. Dies gilt auch normalerweise für Polyester, in denen das Molekulargewicht der Polyoxyethylen-Einheiten kleiner als 3000, z.B. 500 bis 700, ist: aber auch solche Materialien können eingesetzt werden und unter bestimmten Bedingungen und für bestimmte Stoffe und Verschmutzungsarten eine annehmbare, die Schmutzablösung fördernde Wirkung zeigen.

Änderungen hinsichtlich des nichtionogenen Tensids oder anderer, vorstehend erwähnter Bestandteile scheinen keine nachteiligen Einflüsse auf die schmutzablösenden Eigenschaften des Produktes zu haben. Die berichteten guten Ergebnisse werden auch erhalten, wenn die Mengenanteile des Polymeren in dem Spray und in dem Endprodukt geändert werden, wie in den Beispielen 1 bis 4.

Beispiel 11

78,7 Gewichtsteile der in Beispiel 1 beschriebenen Grundkugeln (ohne einen Gehalt an nichtionogenem Tensid, Parfüm, Enzympulver und SR-Polymerem) wurden bei einer Temperatur von etwa 50 °C mit einer ebenfalls auf 50 °C erwärmten Lösung aus 19,4 Gewichtsteilen eines nichtionogenen Tensids («Alfonic 1240-60C») und 2,9 Gewichtsteilen des SR-Polymeren in fester Form ohne einen Gehalt an oberflächenaktivem Dispersionsmittel und mit nicht mehr als 2 Gew.-% Feuchtigkeit (z.B. «Alkaril QCF») mit Hilfe einer Standardsprühvorrichtung besprüht (oder in anderer Weise gemischt). Das Besprühen erfolgte in kontinuierlicher Weise auf die sich bewegenden Oberflächen der Kugeln in der geeigneten Rotationstrommel. Die erhaltenen Produkte wurden, wie in Beispiel 9 beschrieben, geprüft. Die Ergebnisse waren auch nach Lagerung der Produkte zufriedenstellend.