



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 668 264 A5

⑤① Int. Cl.4: C 08 L 67/02  
C 08 L 67/04  
C 08 L 33/02  
C 11 D 1/74

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 3799/85	⑦③ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
⑳② Anmeldungsdatum: 04.09.1985	
⑳③ Priorität(en): 04.09.1984 US 646982	⑦② Erfinder: Ciallella, Loretta Kathleen, Colonia/NJ (US)
⑳④ Patent erteilt: 15.12.1988	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.12.1988	⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zum Stabilisieren von schmutzlösungsfördernden Polymeren.

⑤⑦ Polyethylenterephthalat - Polyoxyethylenterephthalat-Polymere zur Schmutzlösungsförderung, die beim Lagern im Kontakt mit alkalischen Substanzen wie Buildersalzen einen Verlust ihrer Fähigkeit zur Steigerung und Beschleunigung der Schmutzlösung zeigen, werden dadurch stabilisiert, dass man sie zusammen mit einem wasserlöslichen Polyacrylat schmilzt und die Schmelze anschliessend in feste Teilchen überführt, die das PET-POET-Polymere und Polyacrylat in innigem Kontakt enthalten. Es ist bevorzugt, dass die Schmelze eine Temperatur oberhalb von 70 °C, beispielsweise in dem Bereich von 70 bis 150 °C hat, dass sie durch Abkühlen verfestigt wird und dass das erhaltene feste Produkt durch kryogene Methoden auf die gewünschte Teilchengrösse und Flokkenform zerkleinert wird, wobei es bevorzugt ist, dass die Teilchen durch eine 2 mm Sieböffnung (Nr. 10 US-Siebreihe) gehen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Stabilisieren von schmutzlösungsfördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyoxyethylenterephthalat (POET) gegen Zersetzung und Verlust der schmutzlösungsfördernden Eigenschaften beim Lagern in Kontakt mit alkalischen Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Polymeren zum Schmelzen erhitzt, mit dieser Schmelze ein wasserlösliches Polyacrylat (PA) vermischt und die Schmelze in feste Teilchen überführt, die gemischte PET-POET- und PA-Polymere enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das PET-POET-Polymere ein Molekulargewicht in dem Bereich von 15000 bis 50000 aufweist, dass das Polyoxyethylen des POET ein Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 1000 bis 10000 besitzt, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu POET-Einheiten in dem Bereich 2:1 bis 6:1 ist, und dass das Polyacrylat Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 1000 bis 5000 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, auf die das Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Polymere erhitzt wird, mindestens 70°C ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei der man das PET-POET-Polymere und das Polyacrylat vermischt, in dem Bereich von 70 bis 150°C liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die geschmolzenen Polymeren nach dem Vermischen zum Erstarren des Gemischs kühlt und den erhaltenen Feststoff bei einer niedrigeren Temperatur zur Herstellung von Teilchen zerkleinert, in denen die PET-POET- und Polyacrylatpolymeren in innigem Kontakt miteinander sind.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des PET-POET-Polymeren zu Polyacrylat, in dem die Teilchen vermischt werden, im Bereich von 2:1 bis 8:1 ist und dass die Teilchen in Flocken- oder Pulverform übergeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von PET-POET-Polymerem zu Polyacrylat etwa 4:1 ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalischen Substanzen alkalische Waschmittelbilder sind.

9. Teilchenförmiges, stabilisiertes, schmutzlösungsförderndes PET-POET-Polymeres, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

10. Polymeres nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das PET-POET-Polymere ein Molekulargewicht in dem Bereich von 15000 bis 50000 besitzt, dass das Polyoxyethylen des POET ein Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 1000 bis 10000 hat, dass das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu POET-Einheiten in dem Bereich von 2:1 bis 6:1 ist und dass das Polyacrylat Natriumpolyacrylat mit einem Molekulargewicht in dem Bereich von etwa 1000 bis 5000 ist.

11. Polymeres nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von PET-POET- und Polyacrylatpolymeren in dem Bereich von 2:1 bis 8:1 ist.

12. Polymeres nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von PET-POET-Polymerem zu Polyacrylatpolymerem etwa 4:1 ist.

13. Polymeres nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass seine Teilchengrösse den Durchgang durch eine 2-mm-Sieböffnung (Nr. 10 US-Siebreihe) gestattet.

## BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft die Stabilisierung von schmutzlösungsfördernden Polymeren aus Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat, insbesondere ein Verfahren, bei dem ein solches Polymeres bei erhöhter Temperatur mit einem Polyacrylat derart verschmolzen wird, dass das PET-POET-Polymere und das Polyacrylat eine homogene Schmelze bilden, und bei dem diese Schmelze in feste Teilchen übergeführt wird, in denen das PET-POET-Polymere und das Polyacrylat in innigem Kontakt verbleiben. Die erfindungsgemäss stabilisierten PET-POET-Polymeren besitzen eine überlegene Stabilität, die sich durch ihre überlegene Schmutzlösungsförderung zeigt, wenn man sie, sogar bei erhöhten Temperaturen und in Kontakt mit alkalischen Materialien wie alkalischen Waschmittelbildern, lagert. Es wurde gefunden, dass diese Stabilität auch der von PET-POET-Polymeren überlegen ist, die mit Polyacrylat beschichtet sind oder innig mit Polyacrylat in feinteiliger Form vermischt sind. Wenn man die stabilisierten, teilchenförmigen schmutzlösungsfördernden Polymeren in Waschmittelzusammensetzungen auf Basis nichtionischer Tenside einbaut, wird die Fähigkeit zur Schmutz- und Fleckenentfernung solcher Zusammensetzungen gegenüber ähnlichen Formulierungen verbessert, in denen das PET-POET-Polymere und das Polyacrylat als gemischte Einzelpulver anwesend sind. Die Erfindung ist durch die Merkmale im unabhängigen Anspruch gekennzeichnet.

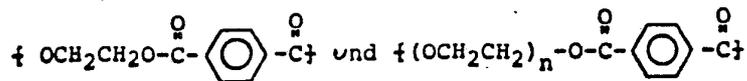
Es ist bekannt, dass PET-POET-Polymere die Schmutzlösung von Wäsche begünstigen, die vorher mit einem solchen Polymeren durch Waschen mit einem dasselbe enthaltenden Waschmittel behandelt wurde. In US-PS 3962142 und GB-PS 1088984 sind jeweils Schmutzlöse-Effekte beschrieben. Es hat sich aber gezeigt, dass diese polymeren Materialien durch anionische Tenside und/oder alkalische Verbindungen destabilisiert werden können. Wenn man nämlich Waschmittelzusammensetzungen herstellt, die PET-POET-Polymere enthalten, verlieren diese Polymeren leicht ihre schmutzlösungsfördernden Eigenschaften beim Lagern, wenn die Waschmittelzusammensetzungen alkalische Buildersalze wie Natriumcarbonat oder andere alkalische Materialien enthalten. Die signifikantesten Aktivitätsverluste finden in Zusammensetzungen statt, die stärker alkalisch sind und längere Zeit bei höheren Temperaturen gelagert werden. Man hat sich deshalb bemüht, die schmutzlösungsfördernden Polymeren derart zu stabilisieren, dass ihre erwünschten Eigenschaften beim Einbau in builderhaltige Waschmittelzusammensetzungen nicht verlorengehen.

Die Erfinderin hat gefunden, dass die Schmutzlöseigenschaften des PET-POET-Polymeren beibehalten werden, wenn man es mit einem wasserlöslichen Polyacrylat wie Natriumpolyacrylat, vorzugsweise eines Molekulargewichts in dem Bereich von 1000 bis 5000, z. B. etwa 2000, in einer Menge in dem Bereich von 2:1 bis 8:1 (PET-POET-Polymeres zu Polyacrylat) schmilzt und vermischt und die Schmelze feste Teilchen umformt, in denen die Polymeren noch in engem Kontakt sind, auch wenn man die Teilchen in Kontakt mit teilchenförmigen alkalischen Materialien wie Buildersalzen für synthetische Tenside, die häufig in builderhaltigen teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzungen anwesend sind, lagert. Dies war höchst überraschend, insbesondere da verschiedene andere polymere Materialien zur Stabilisierung der PET-POET-Polymeren ungeeignet sind. Auch führt die Beschichtung von pulverförmigem PET-POET-Polymeren mit einer Natriumpolyacrylatlösung und anschliessendem Trocknen dieser Beschichtung nicht in gleicher Weise zu der erwünschten Stabilisierung, noch wird diese dadurch erreicht, dass man die Pulver in feinteiliger Form miteinander vermischt. Um zu den Ergebnissen der Erfinderin zu gelangen,

ist es notwendig, dass man die Polymeren zuerst miteinander verschmilzt. Diese Bedingung ist überraschend, da man erwarten würde, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen den Polymeren bei erhöhten Temperaturen kommt oder dass die erhöhte Temperatur dazu beitragen würde, das schmutzlösungsfördernde Polymere zu destabilisieren. Ein weiterer erwünschter Effekt besteht in der verbesserten Reinigung verschiedener Arten verschmutzter und verfleckter Materialien beim Waschen mit Waschmitteln auf Basis von Buildern und nichtionischem Tensid und einem Gehalt an den teilchenförmigen, stabilisierten, schmutzlösungsfördernden Polymeren der Erfindung. Hierbei erhält man nämlich bemerkenswert reinere Textilien im Vergleich mit der Reinigung mit Waschmitteln, die PET-POET-Polymere und Natriumpolyacrylat in Pulverform enthalten. Dieses Ergebnis ist ebenfalls überraschend, da Reinigungseffekte und Schmutzlösungsförderung

nicht zusammenhängen und die verschmutzten Textilien vorher nicht mit der schmutzlösungsfördernden Substanz behandelt wurden.

Das Molekulargewicht des PET-POET-Polymeren liegt gewöhnlich in dem Bereich von etwa 15000 bis 50000, vorzugsweise etwa 19000 bis 43000, besonders bevorzugt etwa 19000 bis 25000, z. B. bei 22000. Diese Molekulargewichte sind gewichtsmässige durchschnittliche Molekulargewichte im Unterschied zu zahlenmässigen durchschnittlichen Molekulargewichten, die im Fall der erfindungsgemässen Polymeren häufig niedriger liegen. In den angewandten Polymeren besitzt das Polyoxyethylen ein Molekulargewicht in dem Bereich von 1000 bis 10000, vorzugsweise etwa 2500 bis 5000, besonders bevorzugt 3000 bis 4000, z. B. 3400. In diesen Polymeren ist das Molverhältnis von Polyethylenterephthalat- zu Polyoxyethylenterephthalateinheiten (wobei



als solche Einheiten betrachtet werden) in dem Bereich von 2:1 bis 6:1, vorzugsweise 5:2 bis 5:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 4:1, z. B. etwa 3:1. Das Verhältnis von Ethylenoxid zum Phthalsäureanteil in dem Polymeren beträgt mindestens 10:1, häufig 20:1 oder mehr, und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 20:1 bis 30:1, besonders bevorzugt bei etwa 22:1. Es ist ersichtlich, dass das Polymere im wesentlichen als ein modifiziertes Ethylenoxidpolymeres angesehen werden kann, bei dem der Phthalsäurerest, berechnet auf molarer oder Gewichtsbasis, nur einen geringen Anteil ausmacht. Es ist überraschend, dass das Polymere mit solch einem geringen Anteil an Ethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat dem Polymeren des Polyesterfasersubstrats (oder anderen Polymeren, an denen es haftet wie z. B. Polyamiden), genügend ähnlich ist, um auf denselben beim Waschen, Spülen und Trocknen festgehalten zu werden.

Obwohl das beschriebene PET-POET-Polymere dasjenige ist, das erfindungsgemäss normalerweise von der Erfinderin vorgeschlagen und wegen seiner erwünschten Funktionen bevorzugt wird, können andere PET-POET-Polymere wie die der oben erwähnten amerikanischen und britischen Patentschriften ebenfalls angewandt und durch die Stabilisierungsmethode der Erfindung verbessert werden. Die Fähigkeit, die Schmutzlösung zu begünstigen, kann bei diesen Substanzen jedoch weniger gut sein als bei den bevorzugten Polymeren.

Das angewandte Polyacrylat ist ein Polyacrylat niederen Molekulargewichts, nämlich gewöhnlich in dem Bereich von etwa 1000 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 3000 und besonders bevorzugt von 1000 bis 2000, z. B. von etwa 2000. Das durchschnittliche Molekulargewicht liegt gewöhnlich in dem Bereich von 1200 bis 2500, beispielsweise von 1300 bis 1700. Obwohl das genannte Natriumpolyacrylat manchmal teilweise durch andere wasserlösliche Polyacrylate wie andere Alkalimetallpolyacrylate, z. B. Kaliumacrylat, ersetzt werden kann, ist es bevorzugt, dass ein solcher Ersatz, falls er zulässig ist, auf eine geringe Substanzmenge begrenzt ist und dass das angewandte Polyacrylat vorzugsweise ein nichtsubstituiertes Natriumpolyacrylat ist. Solche Materialien sind von Alco Chemical Corporation unter dem Namen Alcosperse erhältlich. Die Natriumpolyacrylate sind als klare bernsteinfarbige Flüssigkeiten oder Pulver erhältlich, welche völlig in Wasser löslich sind, wobei die Lösungen einen Feststoffgehalt von etwa 25 bis 40%, z. B. 30% aufweisen und wobei der pH-Wert einer solchen Lösung oder einer 30%igen wässrigen Lösung eines Pulvers in dem Bereich von 7,5 bis 9,5 liegt. Von diesen

Produkten sind diejenigen bevorzugt, die zur Zeit als Alcosperse 104, 107, 107D, 109 und 149 verkauft werden, wobei Alcosperse 107D, ein zu 100% aus Fettstoffen bestehendes Pulver, besonders bevorzugt ist, obwohl Alcosperse 107, eine 30%ige wässrige Lösung mit nur wenig verschiedenen Ergebnissen anstelle desselben verwendet werden kann (vorausgesetzt, dass es zuerst getrocknet wird). Bei beiden handelt es sich um Natriumpolyacrylate, wobei die Flüssigkeit (107) einen pH in dem Bereich von 8,5 bis 9,5 besitzt und der pH des Pulvers (107D) bei einer Konzentration von 30% in Wasser in dem Bereich von 7,0 bis 8,0 liegt. Das Pulver ist vorzugsweise wasserfrei, kann jedoch eine geringe Menge Wasser, normalerweise weniger als 10% enthalten, das grösstenteils während des Schmelzens entfernt wird.

Zur Herstellung des stabilisierten, schmutzlösungsfördernden oder -aktivierenden Polymeren gemäss dem Verfahren der Erfindung, und zwar dem normalen Verfahren, schmilzt man das PET-POET-Polymere durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes, vorzugsweise auf eine Temperatur in dem Bereich von 70 bis 150°C, wobei es sich verflüssigt, und gibt pulverförmiges festes Natriumpolyacrylat zu. Wenn die Schmelze gleichförmig geworden ist, kann sie abgekühlt werden. Die erstarrte Masse kann auf jede geeignete Weise zerkleinert werden. Vorzugsweise werden Massnahmen des kryogenen Schleifens, Mahlens oder Flockens (cryogenic grinding or flaking) angewandt, wobei das Produkt als feinteiliges Pulver oder in Flocken anfällt, leicht mit anderen Komponenten einer builderhaltigen Waschmittelzusammensetzung mischbar ist und sich aus einer solchen Zusammensetzung nicht nennenswert abtrennt. Die Gefrierzerkleinerung oder kryogene Zerkleinerung wird oft bei einer Temperatur unter 0°C, manchmal unter minus 50°C durchgeführt, wobei man in Anwesenheit von flüssigem Stickstoff oder einem anderen kryogenen oder Gefrier- oder Tiefkühlmaterial vermahlt oder in anderer Weise die Grösse verringert. Alternativ kann auch eine geeignete Mahlvorrichtung verwendet werden wie beispielsweise eine Hammermühle, ein Desintegrator (cage mill) oder eine Raymond Imp Mühle, und anstelle des flüssigen Stickstoffs oder des anderen flüssigen Tiefkühlmittels kann festes Kohlendioxid (Trockeneis) mit den zu vermahlenden Harzen vermischt werden. Es können auch andere Einrichtungen angewandt werden, um ein Überhitzen des Materials zu verhindern und es in kalter, leicht brüchiger Form zu halten. Anstelle der erwähnten Zerkleinerungsgeräte können andere

mit äquivalenter Funktion angewandt werden, einschliesslich der Raymond-Ringwalzenmühle, die einen Innenseparator enthält, und mit der man sehr feinteilige harzartige Substanzen herstellen kann.

Man kann aber auch, anstatt kryogene oder Niedertemperatur-Mahlvorrichtungen anzuwenden, die erstarrte Schmelze aus PET-POET und Polyacrylat dadurch zerkleinern, dass man sie sprühhühlt auf Kügelchen erwünschter Grösse, die im allgemeinen durch eine Sieböffnung von 2 mm (Sieb-Nr. 10 US-Siebreihe) und vorzugsweise durch eine Sieböffnung von 0,59 mm (Nr. 30 US-Siebreihe) gehen.

Das mit den Verfahren der Erfindung erhaltene Produkt kann als ein polyacrylattragendes PET-POET-Polymeres angesehen werden. Da der Anteil an Polyacrylat relativ gering ist (obwohl seine Wirkung signifikant ist), bietet das PET-POET-Polymeres ein Medium, um das Polyacrylat in einer Waschmittelzusammensetzung, mit der es vermischt wird, ganz und gar zu verteilen. Zusätzlich zu dem Stabilisierungseffekt, den das Polyacrylat auf das PET-POET-Polymeres hat, hilft somit das Polymeres das Polyacrylat «auszubreiten» (extend), so dass es gleichmässiger in der Waschmittelzusammensetzung verteilt werden kann und damit einer solchen Zusammensetzung gleichmässiger die erwünschten Eigenschaften des Polyacrylats vermitteln kann, welche die Förderung der Tonschmutzentfernung von der sowie die Verhinderung der Wiederausfällung von Schmutz auf die Wäsche während des Waschens umfassen. Das «Getragenwerden» oder «Tragen» des Polyacrylats durch das stabilisierte Polymeres macht es auch unnötig, die Waschmittel- oder Basiskügelchen mit einer Lösung von Polyacrylat zur gleichmässigen Verteilung auf der Waschmittelzusammensetzung zu besprühen.

Die Anwendung der Stabilisierten PET-POET Polymeren ist in erster Linie zur Förderung oder Beschleunigung der Schmutzlösung (soil release promotion) in Waschmitteln bestimmt. Es wurde festgestellt, dass Wäsche, insbesondere Textilien aus Polyestern oder Polyestergermischen (gewöhnlich mit Baumwolle) die verschiedenen Verschmutzungen leichter beim Waschen mit Waschmitteln mit einem Gehalt an Builder und Tensid, besonders nichtionischen Tensiden, an das Waschwasser abgeben, wenn die Verschmutzung der Wäsche nach dem Waschen mit einer das PET-POET-Polymeres enthaltenden Waschmittelzusammensetzung stattfindet. Ein Teil des Polymeren wird während des Waschens an der Wäsche gehalten, so dass es sich auf derselben befindet, wenn die Wäsche anschliessend verschmutzt wird, und seine Anwesenheit beschleunigt und steigert die Entfernung von Schmutz und/oder Flecken beim nachfolgenden Waschen. Man hätte erwarten können, dass das in den gleichen Teilchen wie das PET-POET-Polymeres vorliegende Polyacrylat die Disperierung des Polymeren beschleunigen und verbessern und die Ablagerung desselben auf der Wäsche verhindern würde, doch das ist nicht der Fall. Statt dessen steigert das Polyacrylat die schmutzlösungsfördernde Wirkung des PET-POET-Polymeren, indem es die Zersetzung oder den Abbau des Polymeren verhindert, wenn dieses in Kontakt mit alkalischen Materialien kommt wie in solchen builderhaltigen Waschmitteln, in denen das Buildersalz alkalisch ist (was bei vielen der Fall ist).

Die Waschmittel, denen die erfindungsgemäss stabilisierten PET-POET-Polymeren zugesetzt werden können oder in die sie eingebaut werden können, um dem Waschmittel die erwünschten Eigenschaften der beschleunigten Schmutzentfernung zu verleihen, sind builderhaltige Waschmittel auf Basis synthetischer Tenside. Das synthetische Tensid ist normalerweise ein nichtionisches Tensid, obwohl in manchen Fällen auch anionische Tenside brauchbar sein können. Anionische Tenside tendieren gewöhnlich dazu, das PET-POET-Polymeres zu inaktivieren; wenn sie aber angewandt

werden sollen, und zwar in geringen Mengen in Waschmitteln auf Basis nichtionischer Tenside, führt die Anwendung der erfindungsgemäss stabilisierten PET-POET-Polymeren zu Zusammensetzungen mit besserer schmutzlösungsfördernder Wirkung, als wenn das PET-POET-Polymeres angewandt wird, ohne vorher mit dem stabilisierenden Polyacrylat verschmolzen worden zu sein.

Es ist bevorzugt, als nichtionische Tenside die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid miteinander und mit hydroxylhaltigen Basissubstanzen wie höheren Fettalkoholen, Alkoholen vom Oxotyp und Nonylphenol anzuwenden. Besonders bevorzugt ist die Anwendung von höheren Fettalkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 15 oder 16 Kohlenstoffatomen, die etwa 3 bis 20 oder 30 Ethylenoxidgruppen pro Mol, vorzugsweise 6 bis 11 oder 12 aufweisen. Vor allem bevorzugt ist ein nichtionisches Tensid, in dem der höhere Fettalkohol etwa 12 bis 15 oder 12 bis 14 Kohlenstoffatome und 6 oder 7 bis 11 Mole Ethylenoxid enthält. Zu diesen Tensiden gehören Alfo-nic 1214-60 C, das von Conoco Division von E.I. Du Pont de Nemours, Inc. verkauft wird sowie die Neodole 23-6,5 und 25-7, die von Shell Chemical Co. erhältlich sind. Diese Tenside verfügen über eine gute Reinigungskraft gegenüber öligen und fettigen Schmutzablagerungen auf dem Waschgut, hervorragende Verträglichkeit mit den erfindungsgemässen polymeren Schmutzfreisetzungsmitteln und besitzen einen vergleichsweise niederen Schmelzpunkt, der jedoch noch deutlich oberhalb Zimmertemperatur liegt, so dass sie auf Basiskügelchen als Flüssigkeit gesprüht werden können, die nach dem Eindringen in die Kügelchen schnell fest wird.

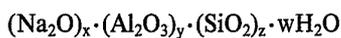
Die verschiedenen Builder und Kombinationen derselben, welche die Waschwirkung der nichtionischen synthetischen Tenside ergänzen und deren Wirkung verbessern, umfassen wasserlösliche wie auch wasserunlösliche Builder. Von den wasserlöslichen Buildern, die vorzugsweise in Mischung angewandt werden, sind sowohl anorganische als auch organische Builder geeignet. Von anorganischen Buildern sind bevorzugt: verschiedene Phosphate, im allgemeinen Polyphosphate wie die Triphosphate und Pyrophosphate, insbesondere die Natriumtriphosphate und Natriumpyrophosphate, z. B. Pentanatriumtriphosphat, Tetranatriumpyrophosphate; Natriumcarbonat; Natriumbicarbonat; und Natriumsilikat; sowie Mischungen derselben. Statt eines Gemisches aus Natriumcarbonat bzw. Natriumbicarbonat kann Natriumsesquicarbonat häufig verwendet werden. Das gegebenenfalls angewandte Natriumsilikat hat normalerweise ein  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis in dem Bereich von 1:1,6 bis 1:3, vorzugsweise 1:2,0 bis 1:2,4 oder 1:2,8, z. B. 1:2,4.

Von den wasserlöslichen anorganischen Buildersalzen werden die Phosphate normalerweise mit einer geringeren Menge Natriumsilikat angewandt, die Carbonate werden mit Bicarbonat angewandt und manchmal mit einer geringeren Menge an Natriumsilikat, während das Silikat selten allein verwendet wird. Anstelle der einzelnen Polyphosphate ist es manchmal bevorzugt, Mischungen von Natriumpyrophosphat und Natriumtriphosphat in Mengen in dem Bereich von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 anzuwenden. Natürlich kann es zu Änderungen der chemischen Struktur der Phosphate während des Crutchings und Sprühtrocknens kommen, so dass das Endprodukt etwas von den in den Crutcher gegebenen Komponenten abweichen kann.

Von den wasserlöslichen organischen Buildern sind die Nitrilotriessigsäuresalze, z. B. Trinatriumnitrilotriacetat (NTA), vorzugsweise als Monohydrat, bevorzugt. Andere Nitrilotriacetate wie Dinatriumnitrilotriacetat sind ebenfalls verwendbar. Die verschiedenen wasserlöslichen Buildersalze können in hydratisierter Form eingesetzt werden, die häufig bevorzugt ist.

Andere wasserlösliche erfindungsgemäss geeignete Builder sind beispielsweise die anorganischen und organischen Phosphate, Borate, z. B. Borax, Zitate, Gluconate, Ethylendi-  
amintetraacetate und Iminodiacetate. Vorzugsweise liegen die  
verschiedenen Builder in Form ihrer Alkalimetallsalze vor,  
entweder als Natrium- oder als Kalziumsals, oder Mischun-  
gen derselben, wobei jedoch Natriumsalze meist bevorzugt  
sind. In manchen Fällen, wenn beispielsweise neutrale oder  
etwas saure Waschmittelzusammensetzungen hergestellt wer-  
den, können saure Formen der Builder, vor allem der organi-  
schen Builder bevorzugt sein. Normalerweise aber sollen die  
Salze entweder neutral oder basisch sein, wobei im allgemei-  
nen eine 1%ige wässrige Lösung der Waschmittelzusammen-  
setzung einen pH in dem Bereich von 9 bis 11,5, z. B. 9 bis  
10,5 aufweisen soll.

Unlösliche Builder, im allgemeinen vom Zeolith-A-Typ,  
können in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen mit  
Vorteil angewandt werden; und zwar können hydratisierte  
Zeolithe X und Y angewandt werden ebenso wie natürlich  
vorkommende Zeolithe und zeolithähnliche Materialien und  
andere ionenaustauschende unlösliche Verbindungen, die als  
Waschmittelbuilder wirken können. Von den verschiedenen  
Zeolith-A-Produkten hat sich Zeolith 4A als bevorzugt erwie-  
sen. Solche Substanzen sind bekannt, Verfahren zu ihrer Her-  
stellung müssen hier nicht beschrieben werden. Diese Verbind-  
ungen haben im allgemeinen die Formel



worin x für 1 steht, y 0,8 bis 1,2, vorzugsweise 1 bedeutet, z  
die Bedeutung 1,5 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3 oder etwa 2  
hat und w für 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6 steht.

Der Zeolithbuilder soll ein einwertiger kationenaustau-  
schender Zeolith sein, d. h. ein Aluminosilikat eines einwertigen  
Kations wie Natrium, Kalium, Lithium (wenn tunlich)  
oder eines anderen Alkalimetalls oder Ammonium. Vorzugs-  
weise ist das einwertige Kation des Zeolithmolekularsiebs ein  
Alkalimetallkation, insbesondere Natrium oder Kalium, und  
vor allem Natrium. Die Zeolithe sind, ob sie nun in kristalli-  
ner oder amorpher Form vorliegen, befähigt, ausreichend  
schnell mit Calciumionen in hartem Wasser zu reagieren, so  
dass sie, allein oder in Verbindung mit anderen wasserweich-  
machenden Verbindungen in der Waschmittelzusammenset-  
zung, das Waschwasser weich machen, bevor es zu nachteiligen  
Reaktionen solcher Ionen mit anderen Komponenten der  
Waschmittelzusammensetzung kommt. Die erfindungsgemäss  
angewandten Zeolithe haben eine hohe Calciumionenaus-  
tauschkapazität, normalerweise etwa 200 bis 400 oder mehr  
Milligrammäquivalente Calciumcarbonathärte pro g Alumi-  
nosilikat, vorzugsweise 250 bis 350 mg eq/g auf Basis wasser-  
freien Zeoliths. Vorzugsweise verringern sie auch die Härte  
des Waschwassers schnell, gewöhnlich innerhalb der ersten  
30 Sekunden bis 5 Minuten nach ihrer Zugabe zum Wasch-  
wasser, und zwar auf weniger als 1 mg Calciumcarbonat pro  
Liter. Die hydratisierten Zeolithe haben normalerweise einen  
Feuchtigkeitsgehalt in dem Bereich von 5 bis 30%, vorzugs-  
weise etwa 15 bis 25% und besonders bevorzugt 17 bis 22%,  
z. B. 20%. Die Zeolithe sollten bei Zugabe zu einem Crutcher-  
gemisch, aus dem Basiskügelchen hergestellt werden, in feint-  
teiligem Zustand mit Teilchendurchmessern äusserstenfalls  
bis zu 20 µm, z. B. von 0,005 bis 20 µm vorliegen, wobei 0,01  
bis 8 µm durchschnittliche Teilchengrösse, z. B. 3 bis 7 µm,  
wenn die Zeolithe kristallin, und 0,01 bis 0,1 µm, z. B. 0,01 bis  
0,05 µm, wenn sie amorph sind, bevorzugt ist. Obwohl die  
maximalen (ultimate) oder äussersten Teilchengrössen viel  
niedriger sind, haben die Zeolithteilchen gewöhnlich Grössen  
in dem Bereich von 0,149 bis 0,037 mm (Nummern 100 bis  
400 US-Siebreihe), vorzugsweise 0,105 bis 0,044 mm (Num-

mern 140 bis 325 US-Siebreihe), wenn sie zur Herstellung der  
Basiskügelchen in den Crutcher gegeben werden. In den  
Basiskügelchen ist der Zeolith oder sind die Zeolithe häufig  
erwünschterweise von einem geeigneten Buildersalz oder -sal-  
zen begleitet wie z. B. von Natriumcarbonat, Natriumbicarbon-  
nat. Natriumsilikat kann dazu neigen, mit den Zeolithen zu  
agglomerieren, so dass der Anteil desselben in Zeolith als  
Builder enthaltenden Basiskügelchen z. B. auf 2 oder 3%  
beschränkt sein kann oder es kann weggelassen werden, ins-  
besondere bei carbonathaltigen Formulierungen. Manchmal,  
wie z. B. in NTA als Builder enthaltenden Produkten kann es  
jedoch in Mengen von 5 bis 10% anwesend sein.

Wenn man die bevorzugten nichtionischen Tenside in den  
Waschmitteln anwendet, denen man die erfindungsgemässen  
Pulver oder die Flocken zusetzt, um die schmutzlösungsför-  
dernden Eigenschaften zu verleihen, ist häufig Carbonatbuilder  
bevorzugt, obwohl Phosphatbuilder brauchbar sind. Das  
Carbonat, das eine grössere Alkalinität besitzt, beeinträchtigt  
die Stabilität des PET-POET-Polymeren mehr, weshalb in  
Waschmitteln, die dasselbe als Builder und ausserdem nichts-  
tabilisiertes PET-POET-Polymeres enthalten, häufig ein Ver-  
lust der schmutzlösungsverbessernden Wirkung des Polyme-  
ren nach verhältnismässig kurzer Lagerzeit eintritt. Deshalb  
ist bei Waschmitteln, die Carbonat als Builder enthalten, der  
Bedarf nach der vorliegenden Erfindung am grössten.

Zusätzlich zu dem synthetischen Tensid und dem Builder  
enthalten Waschmittelzusammensetzungen im allgemeinen  
auch eine begrenzte Menge an Feuchtigkeit und verschiede-  
nen Zusatzstoffen. Solche Zusatzstoffe sind beispielsweise  
Textilweichmachungsmittel wie Bentonit und andere tonar-  
tige Textilweichmachungsmittel, fluoreszierende Aufheller  
wie die Distilbenaufheller, Enzyme wie die proteolytischen  
und amylolytischen Enzyme, färbende Substanzen wie Farb-  
stoffe und Pigmente und Duftstoffe. Bei den bevorzugten  
Waschmitteln wird das nichtionische Tensid (vorzugsweise  
Neodol 23-6.5) auf die vorgefertigten Basiskügelchen (haupt-  
sächlich Builder) gesprüht und macht 10 bis 30%, vorzugs-  
weise 15 bis 25% und besonders bevorzugt etwa 20% der ferti-  
gen Zusammensetzung aus. In der fertigen Zusammensetzung  
beträgt der Gehalt an Feuchtigkeit gewöhnlich 4 bis 14%, vor-  
zugsweise 5 bis 10%, z. B. etwa 7 oder 8%; der Gehalt an  
weichmachendem Ton meist 1 bis 5%, vorzugsweise 2 bis 4%,  
z. B. 3%; der Gehalt an Enzym normalerweise 0,5 bis 3%, vor-  
zugsweise 1 bis 2%, z. B. 1,5%; der Gehalt an Polyacrylat 0,3  
bis 3%, vorzugsweise 0,5 bis 2%, z. B. 1 oder etwa 1% und der  
Gehalt an PET-POET-Polymerem 2 bis 10%, vorzugsweise 2  
bis 6% und besonders bevorzugt etwa 4%. Solche Zusammen-  
setzungen enthalten häufig eine verhältnismässig geringe  
Menge, gewöhnlich 0,5 bis 3%, Magnesiumsulfat, das dem  
Crutcher zugesetzt wird, um unerwünschtes Erhärten des für  
die Basiskügelchen bestimmten Crutchergemischs zu verhin-  
dern. Zur Herstellung der Waschmittelzusammensetzungen  
wird ein Crutchergemisch bei einer Temperatur von etwa 50  
bis 70°C und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 30 bis  
60% aus den Tonen, Buildern, Magnesiumsulfat, färbenden  
Substanzen und fluoreszierendem Aufheller hergestellt, und  
in an sich bekannter Weise sprühgetrocknet, wobei ein übli-  
cher Sprühtrocknungsturm verwendet wird, in dem heisse  
Verbrennungsprodukte atomisierte Tröpfchen des Crutcher-  
gemisches unter Bildung der Basiskügelchen trocknen, die  
normalerweise Teilchengrössen in dem Bereich von 2,00 bis  
0,149 mm (Nr. 10 bis 100 US-Siebreihe) besitzen. Auf derart  
getrocknete Teilchen wird das geschmolzene nichtionische  
Tensid aufgesprüht oder aufgetropft, welches von den Kügel-  
chen absorbiert wird und sich in diesen verfestigt. Anschlies-  
send wird die erhaltene builderhaltige Waschmittelzusam-  
mensetzung mit dem in Pulver oder Flockenform vorliegen-  
den stabilisierten PET-POET-Polymeren vermischt, das Teil-

chengrößen unter 0,59 mm (Nr. 30 US-Siebreihe), vorzugsweise von 0,59 bis 0,149 mm (Nr. 30 bis 100) aufweist. Dann wird gegebenenfalls pulverförmiges Tensid eingemischt. Alternativ kann in manchen Verfahren das stabilisierte Polymere mit dem pulverförmigen Enzym vermischt werden, bevor es mit dem Rest des teilchenförmigen Waschmittels vermischt wird. In manchen Verfahren kann das stabilisierte Polymere mit den Basiskügelchen vor Aufbringen des nichtionischen Tensids vermischt werden, und das nichtionische Tensid kann dazu dienen, die Polymerteilchen fester an den Basiskügelchen zu halten. Die verschiedenen Mischverfahren können in üblichen geeigneten Trommeln oder Zwillingschalenmischern (twin-shell blenders) oder in anderen geeigneten Vorrichtungen durchgeführt werden. Parfum kann, falls überhaupt, in jeder geeigneten Stufe zugegeben werden, ist normalerweise jedoch die als letzte zugegebene Komponente.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Wenn nicht anders angegeben, sind in den Beispielen, Beschreibung und den Ansprüchen alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht bezogen und alle Temperaturen in °C.

Beispiel 1

Bestandteil	Prozent
Zeolith 4A, Hydrat (20% Feuchtigkeitsgehalt, Pulver)	26,0
Natriumcarbonat, wasserfrei	18,3
Natriumbicarbonat	15,7
Bentolite L (textilweichmachender Ton)	3,0
Fluoreszierender Aufheller (Stilbentyp)	1,7
Proteolytisches Enzym (Maxatase MP)	1,5
Magnesiumsulfat	1,0
Blauer Farbstoff	0,1
Neodol 23-6,5	20,0
Alkaril QCF (PET-POET-Agens zur Steigerung und Beschleunigung der Schmutzentfernung)	4,0
Alcosperse 107D (Stabilisator)	1,0
Parfum	0,2
Feuchtigkeit	7,5
	100,00

Zur Herstellung der Waschmittelzusammensetzung gemäss obiger Formulierung wurde zuerst ein wässriges Crut-  
chergemisch bei einer Temperatur von etwa 60°C hergestellt, das etwa 50% Wasser und die formelmässigen Aanteile an Zeolith, Carbonat, Bicarbonat, Bentolite L, fluoreszierendem Aufheller, Magnesiumsulfat und Farbstoff enthielt, und die erhaltenen Basiskügelchen mit Teilchengrößen in dem Bereich von 2,00 bis 0,149 mm (Nummern 10 bis 100 US-Siebreihe) wurden dann mit nichtionischem Tensid in flüssigem Zustand (geschmolzen), das eine Temperatur von etwa 55 bis 60°C besass, in einem geeigneten Mischgerät wie z. B. einer geeigneten Drehtrommel oder einem Zwillingschalenmischgerät besprüht. Dann wurde das pulverförmige Enzym in die Waschmittelzusammensetzung eingemischt, anschliessend das stabilisierte PET-POET-Polymere, welches das Natriumpolyacrylat enthielt. Das stabilisierte Polymere wurde vorher hergestellt durch Schmelzen der formelmässigen Menge an Alkaril QCF (das vorteilhaft in wasserfreier Form vorliegt, jedoch eine geringe Menge Feuchtigkeit enthalten kann) bei einer Temperatur von etwa 82°C und Einmischen der formelmässigen Menge an Alcosperse 107D (Natriumpolyacrylat). Nachdem diese Komponenten gründlich miteinander vermischt wurden, um eine gleichförmige Schmelze zu bilden, wurde die Schmelze zum Festwerden gekühlt und die erhaltene Masse gefrieremahlen. Hierzu wurde eines der oben erwähnten Geräte angewandt, vorzugsweise jedoch eine

Hammermühle oder ein Desintegrator, um Teilchengrößen zu erzielen, die durch eine 0,59 mm (Nr. 30 US-Siebreihe) Sieböffnung gehen, vorzugsweise Teilchengrößen in dem Bereich von 0,59 bis 0,149 mm (Nr. 30 bis 100). Nachdem das stabilisierte PET-POET-Polymere mit dem in den Teilchen desselben anwesenden stabilisierenden Polyacrylat in die Waschmittelteilchen eingemischt war, wurde die formelmässige Menge Parfum auf das Gemisch gesprüht, während dieses in Bewegung gehalten wurde, beispielsweise durch Vermischen in einem der oben genannten Apparate. Das erhaltene Produkt ist ein zufriedenstellendes, Builder und nichtionisches Tensid enthaltendes Waschmittel guter Reinigungskraft und wertvoller Eigenschaften zur Steigerung und Beschleunigung der Schmutzfreisetzung. Das darin enthaltene schmutzlösungsverbessernde Polymere ist derart stabilisiert, dass die Zusammensetzung nach längerem Lagern oder zweiwöchigem Lagern bei erhöhter Temperatur eine beträchtlich grössere schmutzlösungsverbessernde Wirkung zeigt als eine Vergleichszusammensetzung der gleichen Formulierung, in der das Alkaril QCF in den Basiskügelchen anwesend oder allein auf die Waschmittelkügelchen aufgebracht ist (ohne dass Polyacrylat anwesend ist.)

Es ist überraschend, dass die schmutzlösungsverbessernde (beschleunigende, steigernde) Wirkung des Waschmittels dieses Beispiels auch nach dem Altern der einer Zusammensetzung der gleichen Formulierung (4:1 PET-POET: Polyacrylat) überlegen ist, in der die QCF- und Alcosperse-Pulver miteinander vermischt und dann auf die Basiskügelchen aufgebracht werden. Überlegen sind die Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Schmutzlösungsverbesserung auch Zusammensetzungen gemäss der Formel dieses Beispiels, wobei das pulverförmige QCF auf die Waschmittelkügelchen aufgebracht wurde und dann der formelmässige Anteil an Alcosperse 107D in wässriger Lösung (oder Alcosperse 107) auf die Waschmittelteilchen aufgesprüht wurde.

Um die verbesserte Schmutzlösung des Waschmittelprodukts gegenüber einem Vergleichsprodukt zu testen, in dem die gleiche Menge an PET-POET-Polymerem anwesend war, wurden Zusammensetzungen der oben gegebenen Formulierung hergestellt, wobei zu der einen das stabilisierte verbesserte schmutzlösungsfördernde Polymere gegeben wurde und zu der anderen die gleiche Menge dieses Polymeren, das vorher nicht der erfindungsgemässen Stabilisierungsbehandlung unterworfen war. Dann wurden beide Produkte 2 Wochen bei 42°C gelagert, was den höheren Temperaturen nahekommt, die in manchen Lagerhäusern erreicht werden. Nach dieser Lagerung wurden die beiden Waschmittel zum Waschen sauberer doppelflächiger Polyesterwaschmaschine in Wasser einer Härte von 150 ppm als Calciumcarbonat (3:2 Calcium: Magnesiumhärte) bei einer Temperatur von 49°C in einer automatischen Waschmaschine verwendet, um das schmutzlösungsverbessernde Polymere darauf abzulagern, wobei die Konzentration des Waschmittels in dem Waschwasser 0,06% betrug. Dann wurden die verschmutzten Proben bei gleicher Konzentration mit gleichem Waschwasser und dem gleichen Waschmittel gewaschen. Anschliessend wurde die prozentuale Schmutzentfernung bestimmt. Es wurde gefunden, dass der Verlust der erfindungsgemäss behandelten Formulierung an Schmutzlösungsvermögen 1,2% betrug, bezogen auf den Anfangszustand vor dem Altern, wogegen die Zusammensetzung, die das übliche PET-POET-Polymere enthielt, 84,5% ihrer ursprünglichen Fähigkeit der Schmutzentfernung einbüsste. Vor dem Altern waren die Fähigkeiten der beiden Zusammensetzungen im wesentlichen gleich.

Wenn man, anstatt das Polyacrylat mit dem schmutzlösungsverbessernden Polymeren zu verschmelzen und die Masse anschliessend zu kühlen und zu zerkleinern, die pulverförmigen Komponenten, nämlich das PET-POET-Poly-

mere und das Polyacrylat miteinander vermischt und in die Waschmittelzusammensetzung einmengen, um ein Produkt der gleichen Formulierung wie in diesem Beispiel angegeben, herzustellen, fand man nach beschleunigten Alterungstests, dass das schmutzlösungsfördernde Polymere sich beträchtlich zersetzte. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn man das instabile Polymere mit der Waschmittelzusammensetzung in den angegebenen Mengen vermischt und den formelmässigen Anteil an Polyacrylat in wässriger Lösung auf das Polymere und die anderen Waschmittelbestandteile aufsprühte.

Es wurde ein als Multifleckentest bekannter Reinigungstest durchgeführt, um das Reinigungsvermögen der Waschmittelzusammensetzungen zu bestimmen. Dazu wurden auf verschiedene Textilien wie Dacron/Baumwoll-Gemische, Quiana Nylon, Baumwolle und doppelflächiges Dacron, alles Textilien, die denen bei einer Haushaltswäsche ähnlich sind, Flecken verschiedener Substanzen aufgebracht, wie Traubensaft, Blaubeertorte, gebrühter Tee, Preiselbeersaft, Rindsleberblut, Schokolade-Zucker-Pudding, Potschmutz (potting soil), schwarzer Ton von Brandy, flüssiges Make-up, teilchenförmiger Sebumschmutz, schwarze Federtinte von Bic, Barbecue Sauce, rote Crisco, Margarine und French dressing. Die verfleckten und verschmutzten Textilien wurden in Testwaschmaschinen gewaschen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Reflexionsvermögen oder der Weissgehalt (indikativ für die Reinigungskraft) der verschiedenen Proben gemessen. Bei Verwendung eines nicht gealterten Produkts gemäss Erfindung und diesem Beispiel im Vergleich mit einem Kontrollprodukt, welches das PET-POET-Polymere mit Polyacrylat nicht enthielt, sonst jedoch mit der Formulierung dieses Beispiels identisch war, wurde gefunden, dass die gesamten RD-Werte für die 22 verschiedenen angewandten Probenkombinationen bei den erfindungsgemässen Produkten signifikant höher als bei den Vergleichsprodukten waren, was ein Anzeichen ist für ein verbessertes Reinigungsvermögen. Dies ist kein Anzeichen für eine Schmutzlösungsförderung, da die Proben nicht mit der Waschmittelzusammensetzung gewaschen wurden, um das PET-POET-Polymere vor dem Beflecken abzulagern.

### Beispiel 2

Es wurde eine Waschmittelzusammensetzung einschliesslich stabilisiertem PET-POET-Polymeren nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass das Verschmelzen von PET-POET-Polymerem und Polyacrylat bei einer Temperatur in dem Bereich von 130 bis 150°C stattfand. Das hergestellte Produkt hatte die gleiche Formulierung wie in Beispiel 1, jedoch besaßen die Teilchen des stabilisierten Polymeren Teilchengrößen, die durch eine Sieböffnung von 1,19 mm (Nr. 16 US-Siebreihe) gingen anstatt durch eine 0,5 mm (Sieb-Nr. 30) Sieböffnung. Bei diesem Produkt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, die Stabilität des die Schmutzfreisetzung verbessernden Mittels geprüft. Es zeigte sich, dass nach 2 Wochen beschleunigten Lagerns nur eine 9,6%ige Zersetzung stattfand.

In einer Abwandlung dieses Beispiels wurde das stabilisierte Polymere (mit darin anwesendem Polyacrylat) auf die Basiskügelchen vor dem Aufsprühen des nichtionischen Tensids aufgebracht. Das Produkt dieses Verfahrens zeigte einen Verlust an schmutzlösungsfördernder Aktivität (oder eine Zersetzung des PET-POET-Polymeren) von 9,1%. Wenn das PET-POET-Polymere und das Natriumpolyacrylat auf die Basiskügelchen oder die Waschmittelkügelchen als Pulvergemisch (ohne vorher geschmolzen, gekühlt und vermahlen zu sein) aufgebracht wurde, der Verlust an schmutzlösungsfördernder Aktivität wesentlich höher, nämlich etwa 30%.

### Beispiel 3

Wenn man die Bestandteile der Formulierung von Beispiel 1 variierte, wie in der Beschreibung angegeben, wobei die Mengen um  $\pm 10\%$ ,  $\pm 20\%$  und  $\pm 30\%$  geändert wurden, jedoch noch innerhalb der vorgegebenen Bereiche blieben, erhielt man Waschmittelzusammensetzungen verbesserter Stabilität gegenüber Vergleichsprodukten, die das erfindungsgemäss stabilisierte PET-POET-Polymere nicht enthielten.

Wenn man die Verfahren zur Herstellung des stabilisierten Polymeren wie oben dargelegt modifizierte, erhielt man in ähnlicher Weise Produkte, die noch eine verbesserte Stabilität des PET-POET-Polymeren zeigten und zur Anwendung in Waschmittelzusammensetzungen mit alkalischen Buildern geeignet waren, wobei davon ausgegangen wurde, dass diese Zusammensetzungen längere Zeit gelagert oder beim Lagern erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden.