



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 668 268 A5

⑤ Int. Cl.4: C 11 D 3/60
C 11 D 11/02
C 11 D 17/00

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

// (C 11 D 3/60, 1:66, 3:10, 3:37)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 2119/85</p> <p>㉑ Anmeldungsdatum: 17.05.1985</p> <p>㉓ Priorität(en): 01.06.1984 US 616461</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.12.1988</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.12.1988</p>	<p>㉗ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Taha, Riad Ahmad, Spotswood/NJ (US)</p> <p>㉙ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

⑤④ Teilchenförmiges Waschmittelprodukt.

⑤⑦ Ein teilchenförmiges Waschmittelprodukt enthält einen Builder und ein nicht-ionisches Tensid. Das Tensid ist in einer reinigenden Menge vorhanden. Der Builder ist eine Kombination aus Polyacetalcarboxylat, Carbonat und Bicarbonat.

Verfahren zur Herstellung des Waschmittelprodukts sind beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Teilchenförmiges Waschmittelprodukt mit einem Gehalt an Builder und nicht-ionischem Tensid, dadurch gekennzeichnet, dass es eine reinigende Menge eines nicht-ionischen Tensids und eine Builderwirkung aufweisende Menge einer Kombination von Buildern für das nicht-ionische Tensid, nämlich Polyacetalcarboxylat, Carbonat und Bicarbonat enthält.

2. Waschmittelprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol ist, dass der Polyacetalcarboxylatbuilder ein gewichtsmässig bestimmtes Durchschnittsmolekulargewicht von 3500 bis 10 000 hat, dass das Carbonat Natriumcarbonat ist, dass das Bicarbonat Natriumbicarbonat ist und dass die Bestandteile in Gewichtsmengen von 5 bis 35% nicht-ionischem Tensid und 30 bis 95% einer Kombination von Polyacetalcarboxylat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonatbuildern anwesend sind, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyacetalcarboxylatbuildern zu der Kombination von Natriumcarbonat- und Natriumbicarbonatbuildern 1:5 bis 2:1 und das Gewichtsverhältnis von Natriumcarbonat zu Natriumbicarbonat 1:3 bis 3:1 ist, dass der Rest des Produkts gegebenenfalls aus Füllstoffen und/oder anderen Buildern und/oder Hilfsstoffen und/oder Feuchtigkeit besteht und dass das Produkt im wesentlichen phosphatfrei ist.

3. Waschmittelprodukt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid ein Kondensationsprodukt von 3 bis 20 Molen Ethylenoxid und einem Mol Fettalkohol mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, dass der Polyacetalcarboxylatbuilder ein gewichtsmässig bestimmtes Durchschnittsmolekulargewicht von 5000 bis 9000 hat und dass die Bestandteile in Gewichtsmengen von 10 bis 30% nicht-ionischem Tensid, 10 bis 40% Polyacetalcarboxylat, 10 bis 30% Natriumcarbonat und 10 bis 40% Natriumbicarbonat anwesend sind und dass das Produkt phosphatfrei ist.

4. Waschmittelprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid ein Kondensationsprodukt von 3 bis 12 Molen Ethylenoxid und einem Mol Fettalkohol mit durchschnittlich 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, dass das Polyacetalcarboxylat ein Natriumcarboxylat ist und dass die Gewichtsmenge der Bestandteile 10 bis 22% nicht-ionisches Tensid, 15 bis 30% Polyacetalcarboxylat, 10 bis 20% Natriumcarbonat und 15 bis 35% Natriumbicarbonat betragen.

5. Waschmittelprodukt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-ionische Tensid ein Kondensationsprodukt von 6 bis 8 Molen Ethylenoxid pro Mol höherem Fettalkohol ist, dass das Polyacetalcarboxylat ein gewichtsmässig bestimmtes Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 8000 besitzt und dass die Gewichtsmengen der Bestandteile etwa 15% nicht-ionisches Tensid, etwa 23% Polyacetalcarboxylat, etwa 17% Natriumcarbonat, etwa 24% Natriumbicarbonat, etwa 13% Natriumsilikat mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von etwa 1:2,4, etwa 5% Feuchtigkeit und etwa 3% Hilfsstoffe betragen.

6. Waschmittelprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Zeolithbuilder enthält.

7. Waschmittelprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 5 bis 40 Gew.-% Zeolith A enthält.

8. Verfahren zum Herstellen eines Waschmittelprodukts nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- Sprühtrocknen eines wässrigen Crutchergemisches von Carbonat und Bicarbonat,
- Vermischen der erhaltenen sprühgetrockneten Kügelchen mit dem nicht-ionischen Tensid in flüssiger Form bei

erhöhter Temperatur, wobei das Tensid in den sprühgetrockneten Carbonat-Bicarbonatkügelchen absorbiert wird, und

- Vermischen dieser das nicht-ionische Tensid enthaltenden Kügelchen mit dem Polyacetalcarboxylatbuilder, wobei dieser Builder an den Kügelchen gehalten wird und ein freifliessfähiges teilchenförmiges Waschmittelprodukt entsteht.

9. Verfahren zum Herstellen eines Waschmittelprodukts nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- Auflösen und/oder Dispergieren des Polyacetalcarboxylatbuilders in dem nicht-ionischen Tensid in flüssiger Form bei erhöhter Temperatur,

- Sprühtrocknen eines wässrigen Crutchergemisches von Carbonat und Bicarbonat und

- Aufbringen der Lösung oder Dispersion von Polyacetalcarboxylatbuilder in nicht-ionischem Tensid auf die sprühgetrockneten Kügelchen unter Mischen, wobei diese Lösung oder Dispersion von den Carbonat-Bicarbonatkügelchen unter Bilden eines freifliessenden teilchenförmigen Waschmittelprodukts sorbiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch

- Aufbringen feinteiligen Zeoliths auf das erhaltene Produkt unter Bedeckung des Carboxylatbuilders und des nicht-ionischen Tensides zur Verbesserung der Freifliessfähigkeit des Produkts.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man feinteilige Zeolithteilchen in dem nicht-ionischen Tensid mit dem Polyacetalcarboxylatbuilder dispergiert und auf die sprühgetrockneten Basiskügelchen mit diesem Tensid und Builder aufbringt.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Waschmittelprodukt mit einem Gehalt an Builder und nicht-ionischem Tensid.

Das erfindungsgemässe Waschmittelprodukt enthält eine Builderwirkung aufweisende Menge einer Kombination von Polyacetalcarboxylat- und Carbonat- und Bicarbonatbuildern. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung solcher Produkte.

Es sind teilchenförmige Waschmittelprodukte mit einem Gehalt an nichtionischem Tensid bekannt, in denen Basiskügelchen, meist aus anorganischem Buildersalz oder Buildersalzen, z. B. Carbonaten und Bicarbonaten, die durch Sprühtrocknen eines wässrigen Crutchergemisches oder eines Breis gebildet wurden, zur Erzielung freier Fliessfähigkeit normalerweise festes, nichtionisches, in flüssigem Zustand aufgebrauchtes Tensid absorbiert enthalten. In der Literatur und in verschiedenen Patentschriften sind Polyacetalcarboxylatsalze als zur Anwendung mit verschiedenen Tensiden, insbesondere anionischen Tensiden, geeignete Builder beschrieben. Bislang jedoch sind teilchenförmige Waschmittelprodukte auf Basis von Buildern(n) und nichtionischem Tensid mit einem Gehalt an Carbonat- und Bicarbonatbuildersalzen und Polyacetalcarboxylat innerhalb einer Gesamtbuildermenge nicht bekannt, auch nicht die Vorteile, die solche Produkte bieten und Verfahren zur Herstellung derselben durch Aufbringen von Polyacetalcarboxylat und nichtionischem Tensid auf Basiskügelchen aus Carbonat- und Bicarbonatbuildersalz.

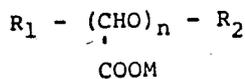
Die teilchenförmige Waschmittelprodukte, bei denen das nichtionische Tensid in flüssigem Zustand auf poröse, Carbonat- und Bicarbonatbuildersalze enthaltende Basiskügelchen aufgebracht wird, sind in US-PS 4 269 722 beschrieben. Produkte dieser Art wurden auch unter dem Handelsnamen FRESH START verkauft. Sie sind besonders wertvoll als

phosphatfreie Waschmittel oder Waschmittel mit beschränktem Phosphatgehalt in den Gebieten, in denen Waschmittel mit einem hohen Phosphatgehalt verboten sind. Polyacetalcarboxylate sind in US-PS 4 144 226 und 4 315 092 beschrieben. Die US-PS 4 146 495 und 4 219 437 beanspruchen Waschmittelprodukte mit einem Gehalt an Polyacetalcarboxylatbuilder (4 146 495) und ähnliche Produkte, die Ketodicarboxylate (4 219 437) enthalten, die oft als Ersatz für Polyacetalcarboxylate dienen können. Verschiedene andere Patentschriften befassen sich mit ähnlichen Buildern wie z. B. die US-PS 4 141 676; 4 169 934; 4 201 858; 4 204 852; 4 224 420; 4 225 685; 4 226 960; 4 233 422; 4 233 423; 4 302 564 und 4 303 777 oder die europäischen Patentanmeldungen 0 015 024; 0 021 491 und 0 063 399.

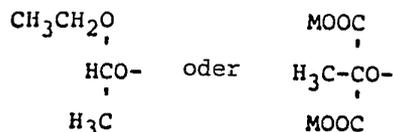
Aufgabe der Erfindung ist, freifliessende Waschmittelprodukte mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden und verbesserter Waschkraft verfügbar zu machen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird gemäss der Erfindung ein Waschmittelprodukt vorgeschlagen, das eine reinigende Menge eines nichtionischen Tensids sowie eine Builderwirkung aufweisende Menge einer Kombination eines Polyacetalcarboxylatbuilders und eines Carbonat- und Bicarbonatbuilder enthält. Vorzugsweise werden bestimmte nichtionische Tenside, Polyacetalcarboxylatbuilder, Carbonat- und Bicarbonatbuilder in bestimmten Mengenverhältnissen angewandt, wobei man ein freifliessfähiges, teilchenförmiges builderhaltiges Waschmittelprodukt verbesserter Waschkraft oder verbesserter Fähigkeit zur Schmutzentfernung erhält. Vorgeschlagen werden gemäss Erfindung ferner Verfahren zur Herstellung solcher teilchenförmiger Waschmittelprodukte.

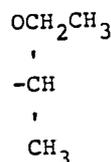
Als Polyacetalcarboxylat kann das in US-PS 4 144 226 beschriebene verwendet und auch nach dem darin erwähnten Verfahren hergestellt werden. Eine typische derartige Verbindung besitzt die Formel



worin M aus der Gruppe aus Alkalimetall, Ammonium, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Tetraalkylammoniumgruppen und Alkanolaminygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylen derselben ist, worin n durchschnittlich mindestens 4 ist und R₁ und R₂ chemisch stabile Gruppen bedeuten, die das Polymere gegen schnelle Depolymerisierung in alkalischer Lösung stabilisieren. Bevorzugt ist ein Polyacetalcarboxylat, in dem M Alkalimetall, z. B. Natrium ist, n 50 bis 200 bedeutet, R₁ für



oder ein Gemisch derselben, R₂ für



steht und n durchschnittlich 20 bis 100, besonders bevorzugt 30 bis 80 ist. Die gewichtsmässig bestimmten Durchschnittsmolekulargewichte der Polymeren liegen meist in dem Bereich von 2000 bis 20 000, bevorzugt 3500 bis 10 000 und besonders bevorzugt 5000 bis 9000, z. B. bei etwa 8000.

Obleich die bevorzugten Polyacetalcarboxylate oben beschrieben wurden, können sie natürlich auch gänzlich oder teilweise durch andere Polyacetalcarboxylate oder ähnliche organische Buildersalze ersetzt werden, wie sie in den vorher angegebenen Patentschriften beschrieben sind einschliesslich Verfahren zur Herstellung derselben und Gemischen, in denen sie angewandt werden. Auch können die in den verschiedenen Patentschriften, besonders in US-PS 4 144 226, angegebenen Kettenendgruppen verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie die erwünschten stabilisierenden Eigenschaften besitzen, die es ermöglichen, dass die erwähnten Builder in saurem Medium depolymerisiert werden, was den Bioabbau derselben in Abwässern erleichtert, jedoch in alkalischen Medien wie den Waschlösungen ihre Stabilität behalten.

Besonders bevorzugte Carbonat- und Bicarbonatbuilder sind die Natriumsalze derselben, doch sind andere wasserlösliche Alkalimetallcarbonate und -bicarbonate ebenfalls verwendbar, zumindest teilweise, wie z. B. die Kaliumsalze.

Diese können wasserfrei, hydratisiert oder teilweise hydratisiert sein. Natriumsesquicarbonat kann das Carbonat und das Bicarbonat teilweise oder vollständig ersetzen. Einer der Vorteile der Erfindung besteht darin, dass das in dem «Builder U», dem im Handel erhältlichen Polyacetalcarboxylat, angewandte Natriumcarbonat wertvoll ist als Builder zur Herstellung der Waschmittelprodukte der Erfindung.

Die vierte Komponente der erfindungsgemässen Waschmittel oder Waschmittelprodukte ist ein nichtionisches Tensid oder ein Gemisch solcher Tenside. Obleich verschiedene geeignete nichtionische Tenside, sofern sie die gewünschten reinigenden und physikalischen Eigenschaften besitzen (d. h. bei Zimmertemperatur normalerweise fest, jedoch verflüssigbar sind, um in flüssiger Form auf die Basiskügelchen aufgebracht werden zu können) angewandt werden können, ist es sehr bevorzugt, dass zumindest ein Teil der in den erfindungsgemässen Produkten angewandten nichtionischen Tenside ein Kondensationsprodukt von Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol ist. Der Ethylenoxidgehalt solcher Tenside soll in dem Bereich von 3 bis 20 Molen, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 6 bis 8, z. B. bei etwa 6,5 oder 7 Molen Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol liegen. Der Fettalkohol soll gewöhnlich 10 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise durchschnittlich 12 bis 15, z. B. etwa 13 bis 14 aufweisen. Andere nichtionische Tenside, die ebenfalls verwendbar sind, sind die Ethylenoxid-Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Nonylphenol, in denen der Ethylenoxidgehalt 3 bis 30 Mole pro Mol beträgt, sowie Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid, die unter dem Handelsnamen Pluronic verkauft werden.

Obwohl im wesentlichen wasserfreie Produkte hergestellt werden können, und brauchbar sind, ist in dem Waschmittelprodukt der Erfindung im allgemeinen Feuchtigkeit enthalten, entweder in freier Form oder als Hydrat, wie z. B. als hydratisiertes Carbonat. Die Anwesenheit eines solchen Hydrats hilft, die Teilchen des Waschmittelprodukts zu festigen und erleichtert manchmal das Auflösen dieser Teilchen im Waschwasser. Deshalb und um die Herstellung zu erleichtern, ist in dem Produkt vorzugsweise Feuchtigkeit anwesend.

Zusätzlich zu den erwähnten Bestandteilen können andere Substanzen wie ergänzende Builder (Natriumsilikat) und Hilfsstoffe eingesetzt werden. Auch können in manchen Fällen Kondensationsprodukte von höherem Fettalkohol und

Ethylenoxid mit Ethylenoxidgehalten über 20 Molen pro Mol anstelle eines Teils der Kondensationsprodukte mit geringem Ethylenoxidgehalt eingesetzt werden. Wenn es deshalb vorteilhaft ist, die Fließfähigkeit eines bevorzugten Produkts weiter zu verbessern, kann zum Teil ein härterer oder höher schmelzendes (harder) nichtionischer Bestandteil, wie z. B. einer mit 21 bis 50 Ethylenoxidgruppen pro Mol, eingesetzt werden, wobei Mengen von 1 bis 50% bevorzugt, meist 5 bis 25% des Gesamtgehalts an nichtionischem Tensid besonders bevorzugt sind. Das Natriumsilikat, das die Builderwirkung ergänzt und dazu beiträgt, die Korrosion von Aluminiumgegenständen in dem das Waschmittelprodukt enthaltenden Wasser zu verhindern, weist ein $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis in dem Bereich von etwa 1:1,6 bis 1:3, bevorzugt 1:2 bis 1:2,6, z. B. 1:2,35 oder 1:2,4 auf.

Unter den verschiedenen Hilfsstoffen, die angewandt werden können, seien färbende Substanzen wie Farbstoffe und Pigmente, Duftstoffe, Enzyme, Stabilisatoren, Antioxydationsmittel, fluoreszierende Aufheller, Puffer, Fungizide, Germizide und die Fließfähigkeit fördernde Substanzen genannt. Gegebenenfalls können Füllstoffe wie Natriumsulfat und/oder Natriumchlorid ebenfalls anwesend sein. Zu den Hilfsstoffen gehören auch verschiedene Füllstoffe und Verunreinigungen in anderen Bestandteilen der Produkte, wie z. B. Na_2CO_3 in dem Polyacetalcarboxylat (Builder U).

Die Gewichtsmengen der verschiedenen Bestandteile, die das oben erwähnte verbesserte Waschverhalten zur Folge haben, sind normalerweise 5 bis 35% nichtionisches Tensid und 30 bis 95% einer Kombination von Polyacetalcarboxylat- und Carbonat- und Bicarbonatbuildern. Das Gewichtsverhältnis von Polyacetalcarboxylat zur Kombination von Carbonat und Bicarbonat liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1:5 bis 2:1, bevorzugt 1:5 bis 3:2, und besonders bevorzugt von 1:4 bis 1:1, z. B. bei etwa 1:2,2. Ein etwaiger Ausgleich oder Rest bei solchen Produktzusammensetzungen sind Füllstoff(e), andere(r) Builder, Hilfsstoff(e) und Feuchtigkeit. Der Gehalt an nichtionischem Tensid beträgt meist mindestens 5% des Produkts, der Gehalt an Carbonat- und Bicarbonatbuildern gewöhnlich mindestens 15%, bevorzugt 25% desselben. Der Gehalt an nichtionischem Tensid ist bevorzugt 10 bis 30%, besonders bevorzugt 10 bis 20%, z. B. etwa 16%, der des Polyacetalcarboxylats bevorzugt 10 bis 40%, besonders bevorzugt 12 bis 30%, z. B. 18 oder 23% und der Gesamtgehalt von Carbonat und Bicarbonat ist bevorzugt 20 bis 75%, besonders bevorzugt 25 bis 55%, z. B. etwa 41% des Waschmittels. Das Gewichtsverhältnis von Carbonat zu Bicarbonat kann in dem Bereich von 1:3 bis 3:1 liegen, bevorzugt 1:2 bis 2:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:1, z. B. bei etwa 1:1,5. Vorzugsweise liegen die Gewichtsprozentsätze von Carbonat bzw. Bicarbonat in den Bereichen von 10 bis 30% bzw. 10 bis 40%, besonders bevorzugt 10 bis 20% bzw. 15 bis 35%, z. B. bei etwa 17% bzw. etwa 24%. Der Feuchtigkeitsgehalt des Produkts beträgt meist 1 bis 20%, bevorzugt 3 bis 15% und besonders bevorzugt 3 bis 8%, z. B. etwa 4 oder 5%.

Dieser Feuchtigkeitsgehalt schliesst den ein, der aus dem Produkt bei Trocknen im Ofen unter Standardbedingungen (105°C, 2 Stunden) entfernbar ist. Der Gehalt an gegebenenfalls anwesendem Natriumsilikat beträgt gewöhnlich 1 bis 18%, bevorzugt 5 bis 15% und besonders bevorzugt 8 bis 14%, z. B. etwa 13%. Der Gesamtprozentsatz an Hilfsstoffen kann in dem Bereich von 0 bis 20% liegen, ist normalerweise jedoch am unteren Ende dieses Bereichs bei 1 bis 10%, bevorzugt 2 bis 6%, z. B. etwa 4 oder 5%, wobei die prozentualen Gewichtsmengen der einzelnen Hilfsstoffe meist bei etwa 0,1 bis 5%, bevorzugt bei 0,2 bis 3% liegen. Die vorstehend und insgesamt in der Beschreibung angegebenen Prozentsätze an Carbonat und Bicarbonat sind auf wasserfreier Basis und schliessen die durch Ofentrocknung entfernbare Feuchtigkeit

nicht mit ein. Der Gehalt an Füllstoff(en) kann in manchen Fällen 40% hoch sein. Falls Füllstoffe anwesend sind, liegen sie jedoch meist in einer Menge von 5 bis 30%, häufig 10 bis 25% vor.

Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittelprodukte sind in den Ansprüchen definiert.

Das erfindungsgemässe Waschmittelprodukt kann auch nach dem in US-PS 4 269 722 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auf diese Patentschrift sowie auf US-

PS 4 144 226 wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Nach dem angegebenen Verfahren wird ein wässriger Brei aus teilchenförmigem Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, das gewöhnlich als wässrige Lösung zugegeben wird, und Wasser hergestellt, wobei geeignete Füllstoffe und Hilfsstoffe wie fluoreszierende Aufheller und Pigment anwesend sein können. Es hat sich gezeigt, dass Natriumsulfat die Fließfähigkeit des Waschmittelprodukts nachteilig beeinflusst, wenn es den Basiskügelchen mit nichtionischem Tensid hinzugefügt wird, so dass seine Anwesenheit manchmal vermieden wird. In gewissen Fällen kann der Polyacetalcarboxylatbuilder in den Crutcher gegeben werden, doch wird dieser Builder häufig nachträglich zugegeben, da sich gezeigt hat, dass er beim Arbeiten bei erhöhter Temperatur zuweilen begrenzt stabil ist. Das Crutchergemisch hat im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 40 bis 70% und ist auf eine Temperatur von 40 bis 70°C erwärmt. Es können wasserfreies oder hydratisiertes Bicarbonat und Carbonat oder auch andere geeignete Kombinationen derselben verwendet werden. Doch ist die Hauptmenge des nichtionischen Tensids in dem Crutcher nicht anwesend, sondern wird stattdessen nachträglich zugegeben. Vorzugsweise ist die Menge an nichtionischem Tensid in dem Crutcher auf etwa 4% begrenzt, besonders bevorzugt auf 2% oder weniger, bezogen auf das Endprodukt, und am meisten bevorzugt ist kein Tensid, damit es während des Sprühtrocknens nicht zu einem Tensidverlust kommt. Wenn es schwierig wird zu rühren, um ein gleichmässiges Gemisch zu erhalten, weil es in übermässiger Weise geliert oder verdickt, können Substanzen zur Steuerung der Viskosität wie Zitronensäure, Magnesiumsulfat und/oder Magnesiumzitatrat verwendet werden. Diese Verdünnungsmittel sollen unter die als Hilfsstoffe bezeichnete Gruppe fallen. Nach gründlichem Vermischen im Crutcher, was 10 Minuten bis 1 Stunde in Anspruch nehmen kann, wird der Crutcherbrei in einen mit Gleich- oder Gegenstromverfahren arbeitenden üblichen Sprühtrocknungsturm gepumpt, in dem er durch erwärmte trockene Luft bei einer Temperatur von 200 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 350°C, falls das Gemisch Polyacetalcarboxylat enthält, unter Bildung runder sprühgetrockneter Teilchen mit Grössen in dem Bereich von 2,38 bis 0,149 mm getrocknet wird. Solche Basiskügelchen sind erwünschterweise porös, damit sie nichtionisches Tensid absorbieren können. Diese Porösität ist zumindest teilweise auf die Zersetzung von Bicarbonat in Carbonat während des Sprühtrocknens zurückzuführen, bei dem es zu einem Ausstossen von Kohlendioxid kommt. Normalerweise gehen 20 bis 80% Bicarbonat in Carbonat über, was von den Bedingungen im Sprühturm abhängt.

Die entstehenden porösen Basiskügelchen werden in der Regel in einem geeigneten diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischer eingebracht, wie z. B. in eine geneigte Drehtrommel (diskontinuierlich), und anschliessend bei einer geeigneten Temperatur, bei der das nichtionische Tensid flüssig ist, gewöhnlich in dem Bereich von 45 bis 60°C, bevorzugt 45 bis 50°C, besprüht. Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird das gesamte nichtionische Tensid, das sich in flüssigem Zustand und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur in dem bevorzugten Bereich befindet, auf die bewegten Basiskügelchen mittels einer Sprühdüse

üblichen Typs gesprüht, und penetriert während des Mischens in das Innere der Kügelchen, wobei ein Teil des nichtionischen Tensids nahe der Oberfläche derselben verbleibt. Dann wird, ohne auf den Verfestigungspunkt des Tensids abzukühlen, der Polyacetalcarboxylatbuilder in feinteiliger pulverisierter Form, beispielsweise mit Teilchengrößen in dem Bereich von 0,074 bis 0,037 mm (obwohl gröbere Teilchen mit Größen von 0,149 mm ebenfalls angewandt werden können) auf die bewegten Basiskügelchen gestaubt, die nun absorbiert nichtionisches Tensid enthalten. Einige der feinteiligen Polyacetalcarboxylatteilchen werden durch das noch flüssige nichtionische Tensid in die Zwischenräume oder Lücken und Höhlungen oder Vertiefungen der Kügelchen gezogen, während andere an diesem Tensid nahe an den Kügelchenoberflächen haften und an den Kügelchen gehalten werden, wenn das Tensid zum Erstarren abgekühlt wird. Bei diesem Verfahren verhindert das an den Basiskügelchen gehaltene Polyacetalcarboxylat, dass sich ein klebriges Produkt bildet, und dass das zum Verkauf verpackte Produkt während des Verschiffens und Lagerns Schichten bilden.

Verschiedene Hilfsmittel, die normalerweise nachträglich zugesetzt würden, wie pulverförmige Enzyme und Duftstoffe, können mit dem Polyacetalcarboxylatpulver oder vor oder nach der Pulverzugabe hinzugefügt werden. Wie bei den nichtionischen Tensiden ist es im allgemeinen bevorzugt, flüssige Bestandteile auf die Oberflächen der Teilchen der Waschmittelzusammensetzung zur Herstellung des Produkts aufzusprühen. Unter gewissen Umständen jedoch erübrigt sich wie beim Aufbringen des in flüssigem Zustand befindlichen nichtionischen Tensids auf die Basiskügelchen das Aufsprühen und es reicht aus, die Flüssigkeit zur Verteilung und Förderung der Absorption derselben in den porösen Teilchen aufzutropfen. Die pulverförmigen Materialien werden bevorzugt in feinteiliger Pulverform wie oben für den Polyacetalcarboxylatbuilder beschrieben zugegeben, doch sind auch andere Teilchengrößenbereiche möglich (wie für den Builder), obwohl die erzielten Produkte dann nicht so vorteilhaft sein mögen. Auch kann man, statt das flüssige Material zu Absorption auf sprühgetrocknete Basisteilchen aufzusprühen, in manchen Fällen die Flüssigkeit auf die granulierten (nicht sprühgetrockneten oder agglomerierten) Carbonat- und Bicarbonatteilchen aufbringen, was jedoch meist nicht zufriedenstellend ist, da diese Teilchen normalerweise nicht die Absorptionskapazität von sprühgetrockneten Basiskügelchen aufweisen und nicht so gleichförmig sind.

Anstatt die pulverförmigen Polyacetalcarboxylatteilchen nachträglich haftend auf flüssiges, auf die Basiskügelchen aufgebrachtes Tensid aufzubringen, wird nach einem anderen und bevorzugten Verfahren der Erfindung der Builder auf die Basiskügelchen als Dispersion des Polyacetalcarboxylats in dem normalerweise festen nichtionischen Tensid bei erhöhter Temperatur und in flüssigem Zustand aufgebracht. Hierbei kann ein Teil des Polyacetalcarboxylatbuilders in dem flüssigen nichtionischen Tensid gelöst sein, normalerweise ist er darin dispergiert, vorzugsweise in feinen Teilchen, beispielsweise kleiner als 0,074 mm und bevorzugt grösser als 0,037 mm. Bei derartigen Aufbringverfahren können die Basiskügelchen zuerst auf eine Temperatur gleich der des flüssigen aufzubringenden Tensids erwärmt werden. Doch obwohl theoretisch eine solche Massnahme geeignet erscheint, eine stärkere Absorption des Tensids und des Polyacetalcarboxylatbuilders zu fördern, hat sich in praxi gezeigt, dass es genügt, wenn die Basiskügelchen sich bei Zimmertemperatur befinden, wobei eine zufriedenstellende Absorption stattfindet und das Produkt schnell abkühlt. Die Dispersion der Polyacetalcarboxylatbuilderteilchen in dem in flüssigem Zustand befindlichem nichtionischen Tensid wird vorzugsweise auf ein Bewegungsbett oder Fliessbett mit Basiskü-

gelchen gesprüht. Manchmal jedoch ist das Sprühen nicht vonnöten und es reicht aus, das flüssige Medium auf die Basiskügelchen zu tropfen. Unter gewissen Umständen genügt es sogar, die Basiskügelchen und die Dispersion lediglich miteinander zu vermischen, ohne dass die Art und Weise des Aufbringens der flüssigen Dispersion auf die Basiskügelchen von Belang ist.

Die Dispersion der Polyacetalcarboxylatteilchen in einem nichtionischen Tensid soll eine geeignete Temperatur aufweisen, die normalerweise in dem Bereich von 45 bis 94 °C liegt. Um das Polyacetalcarboxylat besser stabil halten zu können, und nach dem Aufbringen desselben auf die Basisteilchen schneller abkühlen zu können, ist eine Aufbringtemperatur in dem Bereich von 45 bis 60 °C bevorzugt, am meisten bevorzugt von etwa 45 bis 50 oder 55 °C. Dies hängt jedoch von dem Erstarrungspunkt des nichtionischen Tensids ab, der gleich oder niedriger als die niedrigste Temperatur eines solchen Bereichs sein soll. Natürlich wird bei höher schmelzenden nichtionischen Tensiden die untere Grenze des Bereichs entsprechend eingestellt und ist normalerweise mindestens 2 und vorzugsweise mindestens 5 oder 10° höher als der Erstarrungspunkt. Die Teilchengrößen des Polyacetalcarboxylats sind vorzugsweise im wesentlichen alle (gewöhnlich mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 98%) nicht grösser als 0,074 mm. Es können jedoch grössere Teilchen verwendet werden, im allgemeinen jedoch nicht grösser als 0,149 mm oder 0,094 mm. Vorzugsweise haben die Teilchen Größen in dem Bereich von 0,074 bis 0,037 mm, z. B. 0,074 bis 0,044 mm, um das Eindringen in die Zwischenräume oder Lücken zwischen den oder der Basiskügelchen sowie ein besseres Haften an den Oberflächen derselben zu fördern.

In den erwähnten Dispersionen, in denen ein Teil des Polyacetalcarboxylats in Lösung sein kann, ist das Gewichtsverhältnis von Polyacetalcarboxylat zu nichtionischem Tensid meist in dem Bereich von 1:20 bis 3:2, bevorzugt 1:10 bis 1:1 und besonders bevorzugt 1:2 bis 1:1. Diese Gewichtsverhältnisse können aber je nach den erwünschten Formulierungsverhältnissen von Polyacetalcarboxylat und nichtionischem Tensid in dem Endprodukt eingestellt werden. Normalerweise allerdings sind nicht mehr als 3 Teile Polyacetalcarboxylat pro 2 Teilen nichtionischem Tensid anwesend, vorzugsweise ist diese obere Grenze 1:1. Wenn mehr Polyacetalcarboxylat in der Produkt-Formulierung erwünscht ist, kann es nachträglich aufgebracht werden, wie vorher beschrieben, nach Absorption eines Teils des Polyacetalcarboxylats und des in flüssigem Zustand befindlichen nichtionischen Tensids. Obwohl andere Materialien einschliesslich teilchenförmigen Substanzen wie Enzymen nachher zugegeben werden können, können sie manchmal auch in dem nichtionischen Tensid mit dem Polyacetalcarboxylat gelöst und/oder dispergiert werden und auf die Basiskügelchen zusammen mit diesem Builder und Tensid aufgebracht werden.

In gewissen Fällen kann ein Teil (manchmal das gesamte) Polyacetalcarboxylat mit dem oder den Carbonat- und Bicarbonatbuildern sprühgetrocknet werden, wobei jedoch milde Bedingungen erwünscht sind und insbesondere darauf geachtet werden muss, dass es an den Innenwänden des Sprühsturms nicht zu einem Produktaufbau kommt, wodurch das Polyacetalcarboxylat zersetzt werden könnte. Wenn die Bedingungen im Sprühurm derart sind, dass die Kügelchentemperaturen die Destabilisierungstemperatur für das angewandte Polyacetalcarboxylat nicht erreichen, kann sprühgetrocknet werden, was jedoch bei in der Wirtschaft üblichen Sprüh Trocknungsverfahren nicht immer gewährleistet ist, weshalb man aus praktischen Erwägungen häufig vorzieht, das Polyacetalcarboxylat nachträglich aufzubringen.

Das nach einem der beschriebenen Verfahren hergestellte

Produkt gemäss den angegebenen Formulierungen ist ausreichend freifliessend, nicht klebrig und backt nicht zusammen, trotz seines Gehalts an nichtionischem Tensid und an Polyacetalcarboxylat. Die Produktteilchen besitzen eine annähernd runde, regelmässige Form. Das Produkt besitzt eine erwünschte Schüttdichte (höher als die Schüttdichte der bekannten sprühtrockneten Produkte, die meist in dem Bereich von 0,25 bis 0,4 g/ml liegt), meist bei etwa 0,5 bis 0,8 g/ml, beispielsweise 0,6 bis 0,7 g/ml. Hierdurch können kleinere Packungen angewandt werden, wodurch mehr Regalraum im Supermarkt verfügbar wird und auch die Vorratshaltung im Haushalt erleichtert wird. Das Waschmittelprodukt ist ein ausgezeichnetes Waschmittel mit verbesserter Reinigungskraft gegenüber einer Vielzahl von Verschmutzungen. Seine Reinigungskraft ist grösser als die eines Vergleichsproduktes ohne Polyacetalcarboxylat. Überraschenderweise ist die Waschkraft der Produkte der Erfindung besser als die eines Vergleichsproduktes, obwohl der Anteil an nichtionischem Tensid in dem Vergleichsprodukt grösser ist. Dabei ist bemerkenswert, dass der Gesamtgehalt an Builder in dem Produkt der Erfindung grösser, aber gleichzeitig der Gehalt an Carbonat-, Bicarbonat- und Silikatbuildern geringer ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Die Temperaturen sind in °C angegeben, die Teile in den Beispielen und der Beschreibung sowie in den Ansprüchen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Bestandteil	Teile
Natriumcarbonat (wasserfrei)	43,4
Natriumbicarbonat	24,7
polyethoxylierter höherer Fettalkohol als nichtionisches Tensid ¹	15,2
Natriumpolyacetalcarboxylat [Builder U] ²	23,1
Natriumsilikat, fest (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:2,4)	12,9
Feuchtigkeit	4,6
Enzym, pulverförmig (proteolytisches Enzym, 0,074 mm entsprechend 200 Maschen)	1,02
Fluoreszierender Aufheller (Tinopal 5BM konz.)	1,53
Blaues Pigment (Ultramarinblau)	0,16
Duftstoff	0,19
	<u>100,00</u>

¹ Kondensationsprodukt von 6,5 Molen Ethylenoxid und einem Mol höherem Fettalkohol mit 12 bis 13 Kohlenstoffatomen, das als Neodol 23-6.5 von Shell Chemical Company verkauft wird.

² Geliefert von Monsanto Company (als Builder U), mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 8000 und einem Gehalt an aktivem Polymeren von etwa 80%.

Das teilchenförmige Waschmittelprodukt gemäss obiger Formulierung wurde dadurch hergestellt, dass man einen Teil der Formulierung einschliesslich Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat unter Bildung von Basiskügelchen sprühtrocknet und dann einschliesslich die anderen Bestandteile der Formulierung einschliesslich nichtionischen Tensid, Polyacetalcarboxylat, Enzym und Duftstoff mit diesen Basiskügelchen vermischt. Zur Herstellung des Crutchergemischs oder Breis gab man sequentiell in einen Seifencratcher 35,6 Teile Wasser (vorzugsweise entsalztes Wasser, wobei jedoch Leitungswasser mit bis zu 150 ppm CaCO₃ äquivalenter Härte angewandt werden kann), 7,0 Teile natürliche Sodaasche, 32,2 Teile Natriumbicarbonat (Industriequalität), 23,6 Teile einer 47,5%igen wässrigen Lösung von Natriumsilikat mit

einem Na₂O:SiO₂-Verhältnis von etwa 1:2,4, 1,3 Teile fluoreszierenden Aufheller (Tinopal 5PM konz.) und 0,3 Teile Ultramarinblau-Pigmentfarbstoff und mischte bei einer Temperatur von etwa 45 °C während dieser Zugaben und etwa 20 Minuten anschliessend. Dann liess man den Crutcherbrei, der einen Feststoffgehalt von etwa 45% aufweist, auf eine Hochdruckpumpe tropfen, die ihn durch Sprühdüsen am oberen Ende eines Gegenstromsprühtrocknungsturms pumpte, in dem er durch auf etwa 325 °C erwärmte trocknende Luft zu im wesentlichen kugelförmigen porösen Teilchen mit Grössen in dem Bereich von 2,00 bis 0,149 mm und einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 7,6% getrocknet wurde. In gewissen Fällen kann ein geringer Anteil an rezyklierten Basiskügelchen (oder Endprodukt) in das Crutchergemisch zur nochmaligen Verarbeitung eingebaut werden, wobei die Formulierung entsprechend geändert werden muss.

Die erhaltenen Basiskügelchen, die meist bei etwa Zimmertemperatur, in manchen Fällen aber noch bei einer Temperatur zwischen der Lufttemperatur am Turmboden und Zimmertermpertemperatur vorliegen, und zwar näher an Zimmertemperatur (manchmal 5 bis 30 °C darüber), wurden in einen Mischer gegeben, und zwar in eine geneigte Drehtrommel, in die sukzessive zu 78,41 Teilen Basiskügelchen 20,02 Teile ethoxylierter Alkohol (nichtionisches Tensid), 30 Teile Builder U, 0,32 Teile Enzym und 0,25 Teile Duftstoff gegeben wurden. Der ethoxylierte Alkohol wurde auf das Bewegtbett mit Basiskügelchen bei einer auf 50 °C erhöhten Temperatur gesprüht, bei der er flüssig ist. Der Builder U und das proteolytische Enzym (Mischungen von amylolytischen und proteolytischen Enzymen, z. B. 1:1-Gemische, können ebenso verwendet werden) wurden auf das Bewegtbett mit Basiskügelchen nach Absorption des nichtionischen Tensids «aufgestaubt» (was meist innerhalb etwa 2 bis 10 Minuten erfolgt). Dann wurde der Duftstoff auf dieses bewegte Zwischenprodukt aufgesprüht. Das erhaltene teilchenförmige Waschmittelprodukt hat eine Teilchengrösse in dem Bereich von 2,00 bis 0,149 mm und eine Schüttdichte von 0,65 g/ml. Es ist bei Zimmertemperatur freifliessend, nicht klebrig und nicht zusammenbackend. Das Produkt wurde gekühlt und gegebenenfalls gesiebt, damit alle oder im wesentlichen alle Teilchen in dem gewünschten Bereich von 2,00 bis 0,149 mm vorliegen, dann wurde es verpackt, mit einem Überzug versehen, gelagert und verschifft. Innerhalb der Verpackung ist das Produkt gleichbleibend und einheitlich, ebenso ist der Inhalt verschiedener Packungen einheitlich. Während des Verschiffens und Lagerns findet kein Absetzen statt.

Es wurde in derselben Weise wie oben beschrieben ein Vergleichsprodukt hergestellt, bei dem jedoch das Natriumpolyacetalcarboxylat (Builder U) weggelassen wurde. So wurden statt 100,0 Teilen an Produkt 76,9 Teile hergestellt, wobei die Anteile der verschiedenen Komponenten in dem Produkt um 30% grösser waren als in der obigen Formel angegeben. Beim Testen des Produkts der Erfindung gegenüber dem Vergleichsprodukt auf Waschkraft in einem Standardtest zur Schmutzentfernung, bei dem verschiedene Verschmutzungen auf verschiedene Stoffe aufgebracht werden, war das Produkt der Erfindung hinsichtlich seiner Schmutzentfernungswirkung oder Reinigungskraft signifikant besser als das Vergleichsprodukt.

Bei den Tests zur Prüfung der Waschkraft wurde eine 67 Liter Wasser bei 49 °C enthaltende automatische Waschmaschine mit 1,81 kg sauberen Textilien und 3 Probeabschnitten von jeweils 5 verschiedenen Teststoffen beladen. Der erste und zweite Teststoff wurden von Test Fabric Company erhalten. Der erste war mit Graphit, Mineralöl und einem Verdickungsmittel beschmutztes Nylon, der zweite mit Sebum, teilchenförmigem Material und Kaolin verschmutzte Baumwolle. Der dritte Teststoff war mit New-Jersey-Ton verschmutzte

Baumwolle und der vierte ein mit diesem Ton verschmutztes Baumwolle-Dacron-Gemisch. Der fünfte Teststoff, der als EMPA 101 bezeichnet wurde, bestand aus Baumwolle und war mit einem Gemisch aus Sebumöl, Russ oder Olivenöl verschmutzt.

Die Teststoffproben wurden dann zu «Sets» zusammengestellt und gewaschen. Der eine Set wurde in einer automatischen Waschmaschine in Anwesenheit des erfindungsgemässen Waschmittelprodukts in einer Konzentration von 0,07% gewaschen, wobei das Waschwasser eine etwa 150 ppm Calciumcarbonat äquivalente Härte (Ca:Mg-Verhältnis von 3:2) besass und die Waschzeit des Waschzyklus etwa 10 Minuten betrug. Der andere Set wurde mit Waschwasser in Anwesenheit des Vergleichsprodukts anschliessend in derselben Maschine gewaschen. Nach dem Trocknen wurden die Reflexionswerte der Probeabschnitte gemessen und die Durchschnittswerte für jeden verschmutzten Teststoff bestimmt. Mit Hilfe verschiedener empirischer Faktoren, die als repräsentativ für die durch Personen erfolgende Beurteilung der Waschkraft eines Reinigungsmittels gegenüber verschiedenartigen Verschmutzungen gelten, wurden die Schmutzentfernungsindizes für das erfindungsgemässe und das Vergleichsprodukt bestimmt. Der Schmutzentfernungsindex für das Produkt der Erfindung liegt um 12,6 Punkte höher als der des Vergleichsprodukts, was besagt, dass das erfindungsgemässe Produkt eine sehr wesentlich verbesserte Waschkraft besitzt.

Wenn in der Formulierung des Produkts der Erfindung andere nichtionische Tenside verwendet werden wie beispielsweise Neodol 25-7, Alfonic 1618-65, oder ein geeignetes Ethylenoxidpropylenoxid-Kondensationsprodukt wie Pluronic, erhält man eine ähnlich verbesserte Waschkraft im Vergleich mit einem Produkt, bei dem man das Polyacetalcarboxylat weglässt. Auch wenn Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat teilweise durch äquivalentes Sesquicarbonat, z. B. 10 bis 50%, ersetzt werden, sind die Ergebnisse entsprechend. Dies ist auch der Fall, wenn das angewandte Silikat ein $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von etwa 1:2 besitzt. Varianten bei den angewandten Hilfsstoffen wie z. B. die Weglassung von Enzym oder der Ersatz desselben durch amylolytisches Enzym, oder die Zugabe relativ geringer Mengen an Füllstoffen wie NaCl und Na_2SO_4 , oder die Anwesenheit anderer Builder wie Zeolithen in den Produkten der Erfindung zeigen ebenfalls die beschriebene Verbesserung gegenüber den Vergleichsprodukten. Dies gilt auch bei Anwesenheit verschiedener Polyacetalcarboxylate, wie z. B. denen von Kalium, Ammonium, niedrig Alkyl und Alkanolamin mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen derselben, wenn die endständigen Gruppen andere als in der obigen Formulierung sind, wobei solche andere Gruppen in US-PS 4 144 226 beschrieben sind, und wenn die Durchschnittsmolekulargewichte (Gewichtsmittel) des Polyacetalcarboxylats 5000 oder andere Gewichte innerhalb des angegebenen bevorzugten Bereichs von 3500 bis 10 000 sind. Wenn die weniger erwünschten Bestandteile angewandt werden, kann natürlich die Verbesserung der Waschkraft auch nicht so gross sein.

In ähnlicher Weise erhält man vergleichbare Ergebnisse, wenn das Produkt auf andere Weise hergestellt wird, unter verschiedenen Bedingungen wie oben beschrieben und unter Anwendung der Komponenten in anderen Mengenverhältnissen. Wenn beispielsweise die Zusammensetzung der Formulierung geändert wird, indem die Anteile der Komponenten um ± 10 , ± 20 und $\pm 30\%$ variieren, wobei jedoch die angegebenen Bereiche eingehalten werden, erhält man ähnliche Ergebnisse.

Beispiel 2

10 Teile Neodol 25-7 (ein Kondensationsprodukt von 7 Molen Ethylenoxid und 1 Mol höherem Fettkohol mit 12

bis 15 Kohlenstoffatomen im Durchschnitt) und 10 Teile Builder U mit einem gewichtsmässig bestimmten Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 8000 wurden in eine in flüssigem Zustand befindliche Dispersion/Lösung übergeführt, indem sie zuerst vermischt und dann auf etwa 49°C erhitzt wurden. Das Builderpulver, das Teilchengrößen in dem Bereich von 0,044 bis 0,037 mm aufweist, löst sich nicht in dem heissen nichtionischen Tensid, dispergiert darin jedoch gut. Die so hergestellte Dispersion wurde bei erhöhter Temperatur in dem Bereich von 45 bis 55°C , bevorzugt bei etwa 50°C , auf 30 Teile Basiskügelchen (in einem Bewegbett) mit 47% Natriumbicarbonat, 34% Natriumcarbonat, 13% Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2,4$), 1,6% Magnesiumsulfat, 0,6% Natriumcitrat (Verdünnungsmittel) und 3,8% Wasser als Spray aufgesprüht oder aufgetropft. Das erhaltene Produkt ist frei fließend, nicht zusammenbackend, nicht klebrig und sieht gut aus. Beim Test gegenüber einem Vergleichsprodukt, das den Builder U nicht enthält, zeigte es eine signifikant bessere Waschkraft.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man andere Carbonate, Bicarbonate, nichtionische Tenside und Polyacetalcarboxylate anwendet und bei verschiedenen Mengenverhältnissen innerhalb der angegebenen Bereiche arbeitet.

Um die Eigenschaften wie Fließfähigkeit, nicht Kleben und nicht Zusammenbacken weiter zu verbessern, kann man gegebenenfalls nach der Absorption von nichtionischem Tensid und Builder U etwa 5 Teile feinteiligen Zeolith 4A oder einen anderen geeigneten Zeolith aufstauben, oder man kann auch den Zeolith mit Teilchengrößen ähnlich denen des Builders ebenfalls in dem nichtionischen Tensid dispergieren und auf die Basiskügelchen mit dem nichtionischen Tensid und Builder aufbringen. Wenn Zeolith angewandt wird (der auch mit sprühgetrocknet oder auch in dem nichtionischen Tensid dispergiert werden kann) ist es vorzugsweise ein Zeolith A (4A ist am meisten bevorzugt) einer Teilchengröße von 0,074 bis 0,037 mm, vorzugsweise 0,044 bis 0,037 mm, falls er in dem nichtionischen Tensid dispergiert oder nachträglich aufgebracht wird und sein Anteil soll 5 bis 40%, bevorzugt 10 bis 20% betragen und das Verhältnis von Zeolith : nichtionischem Tensid 1:20 bis 1:1 sein. Das Verhältnis der Summe von Zeolith und Polyacetalcarboxylat zu nichtionischem Tensid liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1:10 bis 1,1:1 oder 1,2:1.

45 Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurde die Zusammensetzung dadurch hergestellt, dass das Neodol 25-7 in flüssigem Zustand bei einer Temperatur von 49°C auf die bewegten Basiskügelchen aufgetropft (oder aufgesprüht) wurde und anschliessend mit diesem Zwischenprodukt ein feinteiliges Builder-U-Pulver (0,074 bis 0,037 mm) vermischt wurde. Das Pulver haftet an der Oberfläche des nichtionischen Tensids und das erhaltene Produkt ist frei fließend, nicht klebrig, nicht zusammenbackend und sedimentiert beim Lagern nicht, obwohl die Teilchen ohne Zugabe von Builder U klebrig und «träge» sind. Die Waschkraft des Endproduktes ist im wesentlichen die gleiche (überlegen) gegenüber einem Vergleichsprodukt wie die der gleichen Zusammensetzung von Beispiel 2.

Abweichungen in der Formulierung der Beispiele 2 und 3 sind möglich wie z. B. Anwendung verschiedener nichtionischer Tenside wie oben beschrieben und ebenfalls oben erwähnte anderer Polyacetalcarboxylate. Ebenfalls sind Abänderungen bei den Basiskügelchenformulierungen wie oben angegeben möglich. In jedem Fall erhält man ein zufriedenstellendes Produkt, das eine verbesserte Waschkraft gegenüber einem Vergleichsprodukt ohne Polyacetalcarboxylatbestandteil besitzt. Gegebenenfalls, wenn z. B. die

Menge an Builder U und/oder nichtionischem Tensid so gross ist, dass eine Verbesserung der Fliessfähigkeit erwünscht sein könnte, können die Fliessfähigkeiten verbessernde Substanzen (Zeolithbuilder können diese Funktion ausüben) in das Endprodukt eingebaut werden, vorzugsweise durch Vermischen derselben mit dem Builder U und Aufbringen dieser Mischung auf die Basiskügelchen, auf die bereits nichtionisches Tensid in flüssigem Zustand bei erhöhter Temperatur aufgebracht wurde, oder durch Aufbringen des die Fliessfähigkeit verbessernden Mittels nach Absorption der Dispersion aus nichtionischem Tensid und Polyacetalcarboxylat auf den Basiskügelchen.

Die zum Mischen angewandten Verfahren und Geräte können ebenfalls geändert werden. Beispielsweise kann statt des 20minütigen Mischens bei einem diskontinuierlichen Verfahren in einer geneigten Trommel die Mischzeit geändert werden und 5 bis 40 Minuten betragen und es können andere Geräte eingesetzt werden wie V-Mischer, Fliessbetten, Schugi-Mischer und Day-Mischer. Auch hierbei erhält man ein Produkt der erwünschten Eigenschaften und Waschkraft mit einer Schüttdichte im Bereich von 0,6 bis 0,8 g/ml, wie in den anderen Beispielen.