

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 340 590
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89107371.0

(51) Int. Cl.⁴: **C11D 3/12 , C11D 3/37 ,
C11D 3/39**

(22) Anmeldetag: 24.04.89

(30) Priorität: 02.05.88 DE 3814855

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: **Upadek, Horst, Dr.**
Im Sandforst 26
D-4030 Ratingen(DE)
Erfinder: **Smulders, Eduard, Dr.**
Menzelweg 15
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Poethkow, Jörg**
Hasseler Richtweg 79
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Schwadtke, Karl**
Taubenweg 25
D-4090 Leverkusen(DE)

(54) **Waschmitteladditiv.**

(57) Die Erfindung betrifft ein körniges bis pulverförmiges, in Waschmitteln oder Waschverfahren einzusetzendes Additiv, enthaltend (A) feinkristallinen, synthetischen, hydratisierten Zeolith vom Typ NaA, (B) polymere Polycarboxylate, abgeleitet von Acrylsäure sowie dessen Copolymeren mit Maleinsäure in Form der Natriumsalze und (C) Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder Tetrahydrats. Die Gewichtsverhältnisse von A : B betragen 30 : 1 bis 4 : 1, von A : C = 12 : 1 bis 2 : 1 und von B : C = 2 : 1 bis 1 : 10, wobei die Anteile der Bestandteile A und B als wasserfreie Substanzen und der Bestandteil C als Monohydrat berechnet werden. Das Mittel besteht aus einem trockenen Gemisch von mindestens zwei Pulverkomponenten, wovon die 1. Komponente die Bestandteile A und B in Form eines sprühgetrockneten Granulats und die 2. Pulverkomponente das Natriumperborat enthält.

EP 0 340 590 A1

Waschmitteladditiv

Gegenstand der Erfindung ist ein Waschmitteladditiv, das im Gemisch mit körnigen Waschmitteln oder räumlich von diesen getrennt vorliegt und vorteilhaft in Waschprozessen eingesetzt wird, bei denen infolge erhöhter Wasserhärte ein schlechtes Waschergebnis zu erwarten ist.

Bei Verwendung von hartem Leitungswasser, beispielsweise mit Härtegraden oberhalb 18 °dH (entsprechend 180 mg CaO/Liter), insbesondere jedoch oberhalb 25 °dH (250 mg CaO/Liter), wird das Waschergebnis bei einer üblichen Waschmitteldosierung von 5 bis 8 g/l bereits erheblich beeinträchtigt. Gleichzeitig nimmt die Bildung von Faserinkrustationen, verbunden mit einer Vergrauung des Gewebes, sowie von schädlichen Kalkablagerungen auf den Heizstäben in der Waschmaschine erheblich zu. Zwar kann dieser Tendenz durch Höherdosierung des Waschmittels begegnet werden, jedoch ist hierzu der Verbraucher im allgemeinen nicht bereit. Aus Kundenbeobachtungen weiß man, daß die Mehrzahl der Kunden die Mittel, entgegen der Empfehlung, regelmäßig unterdosiert, wodurch sich die aufgezeigten Probleme noch erheblich verstärken. Andererseits wird bei einer notwendigen Höherdosierung auch der Anteil der Tenside in Waschlauge sowie später im Abwasser angehoben. Diese Erhöhung der Tensidkonzentration führt jedoch meist nicht zu einer vergleichbaren Anhebung des Weißgra des, weshalb man den Mehrverbrauch an Tensiden als Vergeudung betrachten kann. Einen Ausweg bietet die zusätzliche Verwendung zusätzlicher Enthärtungsmittel mit hohem Gehalt an polymeren Phosphaten.

Die mit einer Unterdosierung des Waschmittels in Gegenwart von sehr hartem Wasser verbundenen Probleme haben sich durch die Einführung der phosphatarmen Waschmittel noch verstärkt, zumal auch die zusätzlichen Enthärtungsmittel auf Polyphosphatbasis kritisch bewertet und durch umweltfreundlichere Additive ersetzt werden sollen. Aus DE 25 27 388 ist bekannt, daß man wasserunlösliche, durch Sprühtrocknen wäßriger Dispersionen gewonnene Alumosilikate (Zeolithe) an deren Stelle einsetzen kann. Aus DE 33 16 513-A1 sind Granulate bekannt, die Alkalialumosilikate (Zeolithe) sowie polymere Polycarboxylate enthalten und in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie als Enthärtungsmittel verwendet werden können. Der Gehalt an mono- oder copolymerer Polycarbonsäure bzw. deren Alkalisalz soll 5 bis 30 Gew.-% betragen und liegt in den Beispielen bei 8 bis 11,5 %. Diese Anteile sind jedoch auf einen wasserhaltigen, d. h. 21 bis 22 Gew.-% Strukturwasser enthaltenden Zeolith bezogen, was aus Anspruch 8 sowie aus den Beispielen hervorgeht, gemäß denen der eingesetzte Alumosilikat-Slurry 61 Gew.-% Zeolith A enthält. Der technisch mögliche Maximal-Gehalt eines Zeolith-Slurries liegt jedoch bei 50 % Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Substanz. Der Anteil der Polymersäure, auf wasserfreien Zeolith bezogen, liegt daher bei 6 bis 37 Gew.-% und in den Beispielen bei 9,8 bis 14 Gew.-%. Er ist damit vergleichsweise hoch und macht die Mittel entsprechend aufwendig. Trotzdem ist die Wirkung dieser Mittel hinsichtlich einer gleichzeitig angestrebten Waschkraftverbesserung vergleichsweise gering.

Ein ähnlich zusammengesetztes Enthärtungsmittel mit vermindertem Gehalt an Polymersäure ist aus DE 36 14 779-A1 bekannt. Zwecks Wirkungssteigerung bzw. als Ausgleich für die Unterbilanz an Polymersäure enthält das Mittel zusätzlich Citronensäure bzw. deren Salze sowie Soda. Auch die Wirkung dieser Mittel erscheint noch steigerungsfähig, insbesondere bei Einsatz in sehr hartem Wasser. Außerdem erscheint der relativ hohe Anteil an organischer Substanz (im Beispiel 10,5 % Citrat) im Hinblick auf eine minimale Abwasserbelastung noch verbesserungswürdig. Auch der Sodagehalt kann wegen der Entstehung unlöslichen Calciumcarbonats in einigen Fällen stören.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Probleme gelöst werden, ist ein körniges bis pulverförmiges, in Waschmitteln oder Waschverfahren einzusetzendes Additiv, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

A) feinkristallinem, synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Zeolith vom Typ NaA,

B) polymeren Polycarboxylaten, abgeleitet von Acrylsäure sowie dessen Copolymeren mit Maleinsäure in Form der Natriumsalze,

C) Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder Tetrahydrats,

wobei die Gewichtsverhältnisse von A : B = 30 : 1 bis 4 : 1, von A : C = 12 : 1 bis 2 : 1 und von B : C = 2 : 1 bis 1 : 10 betragen, mit der Maßgabe, daß die Anteile der Bestandteile A und B als wasserfreie Substanzen und der Bestandteile C als Monohydrat berechnet werden.

Der Bestandteil A besteht aus feinkristallinen, synthetischen, wasserhaltigen Zeolithen vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm.

Bestandteil B besteht aus Homopolymeren der Acrylsäure und/oder Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, die in Form der Natriumsalze vorliegen. Die Polyacrylsäure kann beispielsweise ein Molekulargewicht von 2 000 bis 200 000 vorzugsweise von 5 000 bis 100 000 aufweisen. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispiels-

weise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gewichtsprozent Acrylsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 50 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 50 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen.

Bestandteil C besteht aus Natriumperborat, das als Monohydrat, Tetrahydrat oder deren als Gemisch vorliegen kann. Rechnerisch werden der Gehalt der Mittel und die Mischungsverhältnisse auf das Monohydrat bezogen, auch wenn der Bestandteil B ganz oder teilweise aus dem Tetrahydrat bestehen sollte. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, in denen das Perborat als Monohydrat vorliegt.

Das Gewichtsverhältnis von A : B beträgt 30 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise 14 : 1 bis 6 : 1, das von A : C 10 : 1 bis 2 : 1, vorzugsweise 7,5 : 1 bis 3 : 1 und das von B : C 2 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Bestandteile A und B als wasserfreie Substanzen gerechnet werden.

Die Mittel enthalten die Bestandteile vorzugsweise in granularer Form, wobei die mittlere Korngröße der Partikel zwischen 0,1 bis 1,2 mm liegt und der Anteil staubförmiger Anteile (unter 0,05 mm) unter 1 Gew.-%, insbesondere unter 0,5 Gew.-% und der Anteil von Grobanteilen (über 1,6 mm) unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% liegen sollte. Die granularen Mittel bestehen vorzugsweise aus einem trockenen, homogenen Gemisch von mindestens 2 Pulverkomponenten, wovon die 1. Komponente als sprühetrocknetes Granulat vorliegt. Es ist erhältlich durch eine in konventioneller Weise durchgeführte Sprühtrocknung eines Slurries, der den Zeolith als wäßrige Suspension im Gemisch mit dem Natriumsalz der (co)-polymeren Säuren in dem angegebenen Mischungsverhältnis enthält.

Diese 1. Pulverkomponente kann weitere Zusatzstoffe enthalten, welche z. B. die Granulatstruktur, das Schüttgewicht oder das Rieserverhalten vorteilhaft verändern können. Zu diesen Zusätzen zählt beispielsweise Natriumsulfat, das im wesentlichen in wasserfreier Form vorliegt. Als (wasserfrei gerechneter) Bestandteil D bezeichnet, beträgt sein Gewichtsverhältnis A : D vorzugsweise 20 : 1 bis 4 : 1.

Weitere Bestandteile, die in der 1. Komponente in geringer Menge vorliegen können, sind nichtionische Tenside, die einen HLB-Wert von höchstens 12 aufweisen und aus Ethoxylierungsprodukten von linearen oder methyl-verzweigten (Oxo-Rest) Alkoholen oder auch Alkylphenolen bestehen. Diese Zusätze dienen bekanntlich dazu, wäßrige Zeolith-Suspensionen zu stabilisieren und können daher auch in Mitteln der beanspruchten Art enthalten sein, bei deren Herstellung von derartigen Suspensionen ausgegangen wird. Beispiele hierfür sind C₁₂₋₁₆-Alkohole mit 3 bis 5 EO und C₁₆₋₁₈-Alkohole (Talgalkohol) mit 4 bis 7 EO. Das Gewichtsverhältnis dieses mit E bezeichneten Bestandteils kann in derartigen Mitteln A : E = 100 : 1 bis 20 : 1, meist 50 : 1 bis 30 : 1 betragen und um faßt daher nur geringe Tensidmengen, deren Einfluß auf das Waschergebnis entsprechend gering ist.

Weitere fakultative Bestandteile der 1. Pulverkomponente sind beispielsweise die wasserlöslichen Salze, z. B. die Natriumsalze, von Phosphonsäuren (Bestandteil G). Geeignete Phosphonsäuren bzw. phosphonsaure Salze sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Das Gewichtsverhältnis von A : F kann 600 : 1 bis 40 : 1 betragen.

Die Mittel können weitere Pulverkomponenten enthalten, die mit den beiden zuvor genannten Pulverkomponenten in trockener Form vermischt werden.

Eine bevorzugte weitere Pulverkomponente besteht aus einem pulverförmigen bis körnigen Persäurevorläufer (Bleichaktivator) aus der Klasse der N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetyldiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolorile, wie Tetraacetylglykoloril. Weitere Beispiele sind N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoylphenolsulfonat, auch acylierte Zucker, wie Glucosopentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylmethylendiamin und Glucosepentaacetat. Die Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit dem Perborat granuliert und mit wasserlöslichen Hüllsubstanzen überzogen sein. Als Überzugsmittel eignen sich insbesondere wasserlösliche Polymere, beispielsweise Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz), oder C-Kettenpolymere, wie die unter B genannten (co)-polymeren Polycarbonsäuren und deren Salze, ferner Polyvinylalkohol und Gemische wasserlöslicher Polymeren.

Mittel der angegebenen Zusammensetzung können demnach folgende Zusammensetzung aufweisen:

A) 40 bis 60 Gew.-% feinkristalliner, synthetischer Zeolith vom Typ NaA,

B) 2 bis 10 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, abgeleitet von Acrylsäure und dessen Copolymeren mit Maleinsäure in Form der Natriumsalze,

C) 5 bis 20 Gew.-% Natriumperborat in Form des Monohydrats oder Tetrahydrats,

D) 0 bis 30 Gew.-% Natriumsulfat,

E) 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines Tensids aus der Klasse der Alkyl- oder Alkenylpolyglykolether mit einem HLB-Wert von höchstens 12,

F) 0 bis 1 Gew.-% an Polyphosphonsäure in Form der Alkalimetallsalze,

G) 0 bis 10 Gew.-% eines Persäurevorläufers,

- 5 mit der Maßgabe, daß die Mengen, mit Ausnahme des Bestandteils C, auf wasserfreie Substanz und die Menge des Bestandteils C auf Monohydrat bezogen sind und wobei die Gesamtmenge an gebundenem Wasser, das in den Bestandteilen mit Ausnahme von C enthalten ist, bis zu 20 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise weisen die Mittel folgende Zusammensetzung auf:

- A) 45 bis 55 Gew.-% feinkristalliner, synthetischer Zeolith vom Typ NaA,
 10 B) 3 bis 7,5 Gew.-% des Natriumsalzes einer Acrylsäure-Maleinsäure-copolymeren im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 und einem Molekulargewicht von 20 000 bis 150 000,
 C) 7,5 bis 15 Gew.-% Natriumperborat, berechnet als Monohydrat,
 D) 2 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat,
 E) 1 bis 2 Gew.-% eines mit 3 bis 7 Mol Ethylenoxid umgesetzten linearen C812-18-Alkohols,
 15 F) 2 bis 8 Gew.-% Tetraacetylenylendiamin.

In den vorgenannten Rezepturen sind die Bestandteile A, B und D bis F bevorzugt in einer sprühgetrockneten Pulverkomponente (1. Pulverkomponente) vereinigt. Die Bestandteile C und G bilden zwei gesonderte Pulverkomponenten, die mit der 1. Pulverkomponente in trockener Form vermischt sind.

- 20 Es war im hohen Maße überraschend, daß Mittel der beanspruchten Zusammensetzung eine bessere Wirkung hinsichtlich der Bindung von Calciumsalzen und der Verstärkung der Builderwirkung zeigen als herkömmliche Mittel, die höhere Anteile an "klassischen" Enthärtungsmitteln aufweisen. Als "klassische" Enthärtungsmittel gelten Zeolithe, Soda, polymere Polycarboxylate und Polysäuren, wie Citronensäure. Von Perboraten war nicht bekannt, daß sie in Kombination mit einigen der genannten "klassischen" Enthärtungsmitteln deren spezifische Wirkung vorteilhaft unterstützen und eine Builderwirkung ausüben, sofern das
 25 verwendete Wasser eine hohe Calciumhärte aufweist. Zusätzlich zu der unerwarteten Enthärtungs- und Builderwirkung besitzen die Mittel jedoch noch eine ausgeprägte Bleichwirkung, welche insbesondere dann zum Tragen kommt, wenn der Verbraucher das bleichmittelhaltige Vollwaschmittel unterdosiert und keine weiteren Zusätze verwendet. Bei gleichzeitiger Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel und üblicher
 30 Waschmittel ergeben sich somit die folgenden Vorteile:

- die Waschkraft, insbesondere hinsichtlich der Verhinderung von Gewebevergrauungen und Gewebeabschaben, wird erheblich verbessert, insbesondere wenn das konventionelle Waschmittel in Bezug auf die Wasserhärte unterdosiert wird,
- es wird ein zusätzlicher Bleicheffekt erzielt,
- 35 - das Abwasser wird gegenüber einem konventionellen Waschprozess bei hoher Wasserhärte sehr viel weniger belastet, und zwar sowohl gegenüber einem Waschprozeß, bei dem das konventionelle Waschmittel entsprechend hoch dosiert wird, als auch bei einem Waschprozeß mit Unterdosierung des Waschmittels und Ausgleich mit einem konventionellen Wasserenthärtungsmittel.

40 Beispiele

Es wurden die in der Tabelle angegebenen folgenden körnigen Gemische hergestellt. Die mit V bezeichneten Vergleichsrezepturen betreffen aus DE 33 16 513 und DE 36 14 779 bekannte Mittel.

45

50

55

5

10

15

	1	2	3	V1	V2
Zeolith NaA	50,0	50,0	55,0	60,0	62,5
Polycarboxylat	5,0	5,0	7,5	10,0	4,5
EDTMP	0,2	0,2	-	-	-
TA-Ethoxylat	1,3	1,3	1,4	1,9	-
Natriumsulfat	12,0	3,0	4,0	11,5	-
NaBO ₃ -H ₂ O	10,0	-	15,0	-	-
NaBO ₃ -4H ₂ O	-	17,0	-	-	-
TAED	4,7	6,6	-	-	-
CMC	0,2	0,2	-	-	0,3
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Soda	-	-	-	-	5,1
Na-Citrat	-	-	-	-	10,5

Der verwendete synthetische Zeolith (wasserfrei gerechnet) wies eine Teilchengröße zwischen 0,5 und 8 µm auf. Das Polycarboxylat bestand in den Beispielen 1 und 2 aus dem Na-Salz eines Copolymeren von Acrylsäure und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 70 000 (Sokalan CP5^(R)) und in Beispiel 3 aus einem Na-Polyacrylat mit einem Molekulargewicht von 20 000. EDTMP steht für das Hexa-natriumsalz der Ethylendiamino-tetramethylenphosphonsäure. TA-Ethoxylat ist technischer Talgalkohol, umgesetzt mit 5 Ethylenoxid (HLB-Wert = 9,2) und diente als Suspensionsstabilisator für den Zeolith-master-batch. Alle diese Bestandteile sowie das Natriumsulfat und das Wasser sind Inhaltsstoffe der 1. Pulverkomponente, die durch Sprühtrocknen eines wäßrigen Slurries erhalten wurden. Das Granulat wies eine Korngröße von 0,1 bis 0,8 mm auf (mittlere Korngröße 0,4 mm).

TAED steht für Tetraacetylenethyldiamin. CMC ist das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose und diente als Hüllsubstanz für das TAED entsprechend den Angaben in EP 37026. Bei Vergleichsversuch V2 diente CMC als Granulierhilfsmittel für das Gesamtprodukt.

Die anwendungstechnische Prüfung wurde praxisnahe in einer Haushaltswaschmaschine mit horizontal angeordneter Wäschetrommel (Typ Miele W 433) unter Mitverwendung eines handelsüblichen Waschmittels durchgeführt. Die Zusammensetzung dieses Mittels lautete (in Gew.-%)

35

40

45

50

Na-Dodecylbenzolsulfonat	8,0
Fettalkoholethoxylat	5,8
Talgseife	1,5
Celluloseether	0,8
opt. Aufheller	0,1
Enzym	0,5
Na-Hydroxyethandiphosphonat	0,3
Silicon-Entschäumer	0,2
Zeolith NaA	25,0
Na-Silikat 1 : 3,3	3,3
Natriumcarbonat	7,5
Polycarboxylat (Sokalan)	4,0
Natriumperborat-tetrahydrat	26,0
TAED	2,5
Natriumsulfat, Wasser, Minderbestandteile	Rest

Waschbedingungen:

Waschtemperatur 90 °C
 Einlaugenprogramm (ohne Vorwäsche)
 Wasserhärte 28 °d (280 mg CaO pro Liter)
 3,5 kg verschmutzte Haushaltswäsche zuzüglich Textilproben mit Testanschmutzungen I - VI
 I = Kaolin/Ruß/Hautfett auf Baumwolle

II = Kaolin/Ruß/Hautfett auf veredelter Baumwolle

III = Tee auf Baumwolle

IV = Kaffee auf Baumwolle,

5 4maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Schleudern, Trocknen. Optische Auswertung mit Zeiß-Reflektometer bei 460 μm (Ausblendung Aufheller-Effektes), 3 Versuche mit Mittelwertbildung.

Die weiteren Versuchsbedingungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Spalte "Soll" gibt die Dosierung des Waschmittels W gegenüber dem korrekten Sollwert 1 an. Der Zusatz an erfindungsgemäßen Enthärtungsmittel gemäß Beispiel 1 ist mit B1 gekennzeichnet. V1 und V2 bezeichnen Zusätze gemäß Vergleichsversuch V1 und V2.

10

Dosierung

15

W	Soll	Zusatz	% Remission				
			I	II	III	IV	$\emptyset$
82 g	0,6	-	65,2	67,0	70,0	78,7	70,2
82 g	0,6	66 g B1	73,5	78,8	81,2	81,6	78,8
82 g	0,6	66 g V1	69,2	75,4	74,3	79,3	74,6
82 g	0,6	66 g V2	70,7	76,8	74,0	78,5	75,0
140 g	1	-	74,5	77,9	81,1	82,4	78,9

20

25 Wie die Ergebnisse zeigen, wird die durch eine Unterdosierung des Waschmittels erzielte Minderleistung weitgehend durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Mittels B1 kompensiert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Remissionsunterschiede von 2 % und mehr vom Verbraucher nachvollzogen werden können. Die bekannten Vergleichsprodukte erreichen nicht die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels.

30 Zusätzlich wurden mehrfache Waschbehandlungen zur Ermittlung der Ablagerungen auf den Geweben durchgeführt.

Waschbedingungen

35

Haushaltswaschmaschine (AEG Turnette AS^R)

25 Waschzyklen mit Waschmittel, Zusätzen und Bedingungen wie im vorstehenden Beispiel beschrieben

Veraschung von Baumwollgewebe nach 25 Wäschen

40

Dosierung

45

W	Soll	Zusatz	% Asche
82g	0,6	-	2,8
82g	0,6	66g B1	0,7
82g	0,6	66g V1	0,9
82g	0,6	66g V2	0,8
140g	1,0	-	2,6

50

Die Ergebnisse zeigen, daß der erfindungsgemäße Zusatz B1 trotz des geringeren Gehalts an "klassischen" Enthärtungsmitteln die inkrustrationsinhibierende Leistung der Vergleichsprodukte übertrifft.

55

Ansprüche

1. Körniges bis pulverförmiges, in Waschmitteln oder Waschverfahren einzusetzendes Additiv, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - 5 A) feinkristallinem, synthetischem, gebundenes Wasser enthaltendem Zeolith vom Typ NaA,
 - B) polymeren Polycarboxylaten, abgeleitet von Acrylsäure sowie dessen Copolymeren mit Maleinsäure in Form der Natriumsalze,
 - C) Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder Tetrahydrats,
 wobei die Gewichtsverhältnisse von A : B = 30 : 1 bis 4 : 1, von A : C = 12 : 1 bis 2 : 1 und von B : C =
 - 10 2 : 1 bis 1 : 10 betragen, mit der Maßgabe, daß die Anteile der Bestandteile A und B als wasserfreie Substanzen und der Bestandteile C als Monohydrat berechnet werden.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Gewichtsverhältnisse A : B = 14 : 1 bis 6 : 1, A : C = 7,5 : 1 bis 3 : 1 und B : C = 1 : 1 und 1 : 4 betragen.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem trockenen Gemisch von
 - 15 mindestens zwei Pulverkomponenten besteht, wovon die 1. Komponente als sprühgetrocknetes Granulat vorliegt und die Bestandteile A und B enthält und eine 2. Pulverkomponente aus dem Natriumperborat besteht.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (D) Natriumsulfat, das (als wasserfreie Substanz berechnet) im Verhältnis von A : D = 20 : 1 bis 4 : 3 vorliegt.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die 1.
 - 20 Pulverkomponente als Bestandteil (E) mindestens ein Tensid aus der Klasse der Alkyl- und Alkenylpolyglykolether mit einem HLB-Wert von höchstens 12 im Verhältnis A : E = 100 : 1 bis 20 : 1 enthält.
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt der 1. Pulverkomponente an (F) Polyphosphonsäuren in Form der Alkalimetallsalze mit einem Gewichtsverhältnis
 - 25 von A : F = 600 : 1 bis 40 : 1.
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer weiteren Pulverkomponente, bestehend aus einem (G) Persäurevorläufer, wobei das Gewichtsverhältnis von C zu G 1 : 1 bis 10 : 1 beträgt.
8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - 30 A) 40 bis 60 Gew.-% feinkristallinem, synthetischem Zeolith vom Typ NaA,
 - B) 2 bis 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat, abgeleitet von Acrylsäure und dessen Copolymeren mit Maleinsäure in Form der Natriumsalze,
 - C) 5 bis 20 Gew.-% Natriumperborat in Form des Monohydrats oder Tetrahydrats,
 - D) 0 bis 30 Gew.-% Natriumsulfat,
 - 35 E) 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines Tensids aus der Klasse der Alkyl- oder Alkenylpolyglykolethers mit einem HLB-Wert von höchstens 12,
 - F) 0 bis 1 Gew.-% an Polyphosphonsäure in Form der Alkalimetallsalze,
 - G) 0 bis 10 Gew.-% eines Persäurevorläufers,
 mit der Maßgabe, daß die Mengen, mit Ausnahme des Bestandteils C, auf wasserfreie Substanz und die
 - 40 Menge des Bestandteils C auf Monohydrat bezogen ist und wobei die Gesamtmenge an gebundenem Wasser, das in den Bestandteilen mit Ausnahme von C enthalten ist, bis zu 20 Gew.-% beträgt.
9. Mittel nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - A) 45 bis 55 Gew.-% feinkristallinem, synthetischem Zeolith vom Typ NaA,
 - B) 3 bis 7,5 Gew.-% des Natriumsalzes eines Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure im
 - 45 Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1 mit einem Molekulargewicht von 20000 bis 150000,
 - C) 7,5 bis 15 Gew.-% Natriumperborat, berechnet als Monohydrat,
 - D) 2 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat,
 - E) 1 bis 2 Gew.-% eines mit 3 bis 7 Mol Ethylenoxid umgesetzten linearen C₁₂₋₁₈-Alkohols.
10. Verwendung eines Mittels gemäß einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche als Additiv in
 - 50 Waschmitteln und Waschprozessen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y,X	AT-A- 336 751 (HENKEL) * Beispiel 1; Ansprüche 1-8 * ---	1,4-10	C 11 D 3/12 C 11 D 3/37 C 11 D 3/39
Y	EP-A-0 114 308 (HENKEL) * Insgesamt * ---	1,4-10	
Y	EP-A-0 228 011 (HENKEL) * Ansprüche 1,2,7 * ---	1-10	
Y	EP-A-0 137 669 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1-8; Beispiele * ---	1-10	
X	DE-A-2 652 488 (KALI-CHEMIE) * Ansprüche 1,6,8,10,14 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-06-1989	Prüfer PFANNENSTEIN H.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	