

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2005

PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | | |
|---|-----------------------------|--------------------|
| * | Anlage 1
Patentanmeldung | 2005/B(Ch)/d/1-9 |
| * | Anlage 2
Bescheid | 2005/B(Ch)/d/10-11 |
| * | Anlage 3
Dokument 1 | 2005/B(Ch)/d/12-13 |
| * | Anlage 4
Dokument 2 | 2005/B(Ch)/d/14-16 |

Anlage 1 (Patentanmeldung)

Die vorliegende Erfindung betrifft eine pulverförmige Waschmittelzusammensetzung, die ein Natriumpercarbonat-Bleichmittel mit verbesserter Lagerstabilität enthält.

5

Waschmittelzusammensetzungen sind komplexe Formulierungen, die im wesentlichen ein Tensid, einen Builder und ein Bleichmittel enthalten, wobei jede dieser Komponenten eine unterschiedliche Funktion hat.

10 Waschmittel-Builder spielen während des Waschprozesses eine zentrale Rolle. Sie dienen hauptsächlich zur Unterstützung der Waschwirkung und zur Wasserenthärtung, d. h. zur Herauslösung von Calcium- und Magnesiumionen aus dem Wasser und dem Schmutz. Zur Auswahl stehen verschiedene Arten von Substanzen, so etwa
Komplexbildner wie Natriumtriphosphat und Ionenaustauscher wie Zeolithe. Aus
15 Umweltschutzgründen werden statt Phosphaten vorzugsweise Zeolithe eingesetzt.

Tenside bilden die wichtigste Gruppe der Waschmittelkomponenten und sind in allen Arten von Waschmitteln enthalten. Generell sind Tenside wasserlösliche, oberflächenaktive Substanzen mit einem hydrophoben Teil, der an hydrophile oder die
20 Löslichkeit verbessernde funktionelle Gruppen gebunden ist. Das Tensid ist für die Reinigungswirkung verantwortlich.

Chemisches Bleichen wird zur Entfernung nicht herauswaschbarer farbiger Verunreinigungen und Flecken in Fasern eingesetzt. Die Bleichkomponente enthält
25 vorzugsweise eine Persauerstoffverbindung, die für die Bleichwirkung der Waschmittelzusammensetzung notwendig ist. Seit Jahren wurden hauptsächlich Bleichmittel auf Sauerstoffbasis wie z. B. Natriumperborat verwendet. Mit dem wachsenden Bewußtsein für potentielle Umweltrisiken dieser borhaltigen Bleichmittel ist jedoch das Interesse an anderen Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis gestiegen.

Besonderes Interesse gilt hier dem Natriumpercarbonat, das sich schnell in Wasser löst und neben seinem Bleicheffekt auch alkalische Wirkung besitzt, wodurch die Waschwirkung unterstützt wird. Ein Nachteil von Natriumpercarbonat liegt jedoch in seiner geringen Stabilität, durch die seine Verwendung in

5 Waschmittelzusammensetzungen, insbesondere zeolithhaltigen, eingeschränkt wird. Beeinträchtigt wird dessen Stabilität insbesondere durch Feuchtigkeit und durch Temperaturen über 28 °C bis 30 °C.

Es wurden zahlreiche Versuche zur Verbesserung der Stabilität von Natriumpercarbonat
10 unternommen. Keiner hat jedoch zu einer Substanz geführt, deren Lagerstabilität für den Einsatz in Waschmittelzusammensetzungen lang genug wäre. Vorgeschlagen wurden eine Reihe beschichteter Percarbonate. Die meisten dieser Produkte weisen Beschichtungen auf, die umweltschädliche Substanzen enthalten. Außerdem müssen diese Beschichtungsstoffe in großen Mengen vorhanden sein; dies bedeutet, daß pro
15 Gramm des beschichteten Produkts weniger aktiver Sauerstoff zur Verfügung steht, da aktiver Sauerstoff nur im Percarbonat und nicht im Beschichtungsstoff vorhanden ist. Aktiver Sauerstoff ist die Sauerstoffmenge, die beim Abbau des Percarbonats als Sauerstoff freigesetzt wird.

20 Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbesserung der Stabilität von Natriumpercarbonat, insbesondere bei Feuchtigkeit und bei Temperaturen über 28 °C bis 30 °C, d. h. eine ausreichend lange Lagerstabilität, die eine Verwendung in zeolithhaltigen Waschmittelzusammensetzungen ermöglicht.

25 Wir haben nun festgestellt, daß die Stabilität von Natriumpercarbonat in der Waschmittelzusammensetzung in befriedigendem Maße verbessert werden kann, indem man der Waschmittelzusammensetzung ein Alkalimetallsalz einer Carbonsäure zusetzt oder die Natriumpercarbonatpartikel mit dem Alkalimetall-Carbonsäuresalz beschichtet.

Die zur Stabilisierung verwendeten Carbonsäuresalze sind im Handel erhältlich. Zur Auswahl stehen Salze aus der folgenden Gruppe:

- 5 (1) Alkalimetallsalze von aliphatischen Monocarbonsäuren der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (I), wobei n mindestens 2 ist. Die aliphatischen Monocarbonsäuren sind z. B. Butansäure ($n = 2$), Pentansäure ($n = 3$), Hexansäure ($n = 4$), Heptansäure ($n = 5$), Octansäure ($n = 6$), Nonansäure ($n = 7$), Decansäure ($n = 8$), Undecansäure ($n = 9$) oder Dodecansäure ($n = 10$).
- 10 (2) Alkalimetallsalze von aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (II) wobei m von 2 bis 12 ist. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind Butandicarbonsäure ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$) und Hexandicarbonsäure ($\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$).
- 15 (3) Alkalimetallsalze von Hydroxycarbonsäuren (d. h. Alkalimetallsalze von Carbonsäuren mit mindestens einem OH-Substituenten), wobei die Hydroxycarbonsäuren beispielsweise ausgewählt werden können aus:
- (3.1) Mit mindestens einer -OH-Gruppe substituierte Monocarbonsäuren, wie z. B.
- 20 Hydracrylsäure $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, Hydroxybuttersäure $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COOH}$ oder Glycerinsäure $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$.
- (3.2) Dicarbonsäuren, die mit mindestens einer -OH-Gruppe substituiert sind, wie z. B.
- 25 Tartronsäure $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ oder Weinsäure $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$.
- (3.3) Tricarbonsäuren, die mit einer -OH-Gruppe substituiert sind, wie z. B. Citronensäure $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2 - \text{COOH}$ oder Agaricinsäure $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOH}) - (\text{CH}_2)_{15} \text{CH}_3$.

Die besten Ergebnisse werden mit den Alkalimetallsalzen der unsubstituierten aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel (II) erzielt. Der Grund hierfür ist noch nicht bekannt. Eine geeignete Stabilität wird auch mit den Alkalimetallsalzen von Carbonsäuren mit mindestens einem –OH-Substituenten erreicht (d. h. unter (3) 5 beschriebenen Hydroxycarbonsäuren).

Das Carbonsäuresalz wird vorzugsweise als Beschichtung auf das Natriumpercarbonat-Bleichmittel aufgebracht. Alternativ kann es der Waschmittelzusammensetzung, die bereits das Natriumpercarbonat-Bleichmittel enthält, als separates Additiv zugesetzt 10 werden. Die erfindungsgemäßen Alkalimetallsalze von Carbonsäuren verbessern die Stabilität des Natriumpercarbonats, insbesondere in feuchtem und warmem Milieu.

Das erfindungsgemäße beschichtete Natriumpercarbonat hat einen weiteren Vorteil, nämlich daß der Beschichtungsstoff, d. h. das Carbonsäuresalz selbst ein guter 15 Waschmittel-Builder ist und somit der Einsatz anderer Builder in der Waschmittelzusammensetzung verringert werden kann.

Die Beschichtung des Natriumpercarbonats kann durch jedes in der Fachwelt bekannte herkömmliche Beschichtungsverfahren erreicht werden, z. B. durch Besprühen der 20 Percarbonatpartikel in einem Granulierteller oder einer Drehtrommel, gefolgt von einem Trocknungsvorgang. Die besten Ergebnisse wurden jedoch unter Verwendung eines Fließbettrockners erzielt, in dem die Beschichtung und die Trocknung in einem Schritt erfolgen. Bei Beschichtung in einem Fließbettrockner erhält man ein extrem stabiles Produkt.

25 Wird das Alkalimetall-Carbonsäuresalz nicht als Beschichtung auf die Oberfläche von Natriumpercarbonat aufgebracht, sondern der Waschmittelzusammensetzung, die Natriumpercarbonat enthält, als separates Additiv zugesetzt, kann jedes herkömmliche Verfahren zur Einbringung von Additiven in Waschmittelzusammensetzungen 30 angewendet werden.

Die Menge des Carbonsäuresalzes kann innerhalb eines relativ großen Bereichs variiert werden. Es ist aber mindestens ein Anteil von 1 % bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat erforderlich, um überhaupt eine stabilisierende Wirkung zu erzielen. Da das Carbonsäuresalz wasserlöslich und eine nützliche Builderkomponente in
5 Waschmittelzusammensetzungen ist, gibt es nach oben keine spezifische Begrenzung, wenngleich 50 Gew.-% bezogen auf Natriumpercarbonat als praktische Obergrenze gelten können. Vorzugsweise kommt jedoch eine Menge von 5 bis 15 Gew.-% Carbonsäuresalz bezogen auf die Menge Natriumpercarbonat zum Einsatz.

10 Natriumpercarbonat wird in der üblichen Menge von 1 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Waschmittelzusammensetzung verwendet.

Die Waschmittelzusammensetzungen können auch herkömmliche zusätzliche Inhaltsstoffe enthalten. Die genaue Art dieser Zusätze und die zuzusetzende Menge
15 hängen von der jeweiligen Art des Waschvorgangs ab, für den das Waschmittel eingesetzt werden soll. Beispiele für solche herkömmlichen Zusätze sind Säurerungsmittel, Enzyme, Schauminhibitoren, Dispergiermittel, Vergrauungsinhibitoren und Korrosionsschutzmittel.

Beispiel 1

- 5 (a) Natriumpercarbonat wurde in einem Fließbettrockner mit einer Natriumcitratlösung (d. h. dem Natriumsalz der Citronensäure) beschichtet, um Beschichtungen von 5 und 10 Gew.- % (bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat) zu erhalten. Diese beschichteten Percarbonate wurden in einem sprühgetrockneten, zeolithhaltigen Grundwaschpulver in versiegelten Flaschen bei 35 °C gelagert. Alle Proben enthielten 2,0 g Natriumpercarbonat (Menge vor der Beschichtung) und 8,0 g Grundwaschpulver.
- 10 (b) Das gleiche Grundwaschpulver, dem jedoch Natriumcitrat und Natriumpercarbonat in den gleichen Mengen wie vorstehend beschrieben beigemischt waren, wurde ebenfalls getestet.
- 15 (c) Das gleiche Grundwaschpulver mit der gleichen Menge Natriumpercarbonat, aber ohne stabilisierendes Carbonsäuresalz wurde unter den gleichen Bedingungen gelagert und als Kontrollprobe herangezogen.

20 Der Abbau von Percarbonat wurde durch regelmäßige Messung des verfügbaren Sauerstoffs überwacht (permanganometrische Titration). Die Stabilitätswerte für Natriumpercarbonat in diesen Waschmittelzusammensetzungen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 1:

Verbleibende Menge an Persauerstoff (in %) in Abhängigkeit von der Zahl der Lagerungstage bei 35 °C und von der Menge Carbonsäuresalz (beschichtet/beigemengt)

5

Zeit (Tage)	Kein Carbonsäuresalz	Natriumcitrat 5 % Beschichtung	Natriumcitrat 10 % Beschichtung	Natriumcitrat 5 % Beimengung	Natriumcitrat 10 % Beimengung
7	89,1	97,0	97,7	95,3	95,4
14	87,1	93,4	95,4	91,7	93,2
28	61,4	91,5	91,5	80,3	83,4
42	57,1	77,4	89,2	65,4	69,2
56	46,8	76,6	86,0	59,6	65,9
70	46,1	74,6	84,7	56,2	64,1

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sich Natriumcitrat in der Waschmittelzusammensetzung vorteilhaft auf die Lagerstabilität von Natriumpercarbonat auswirkt. Wie ersichtlich ist die stabilisierende Wirkung am größten, wenn die Natriumpercarbonat-Bleichmittelpartikel mit Natriumcitrat beschichtet werden.

10

Beispiel 2

Zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat wurden auch eine Reihe unterschiedlicher Carbonsäuresalze verwendet. Sie wurden in einer Menge von 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat getestet. Die so stabilisierten Percarbonate wurden wie in Beispiel 1 einem sprühgetrockneten, zeolithhaltigen Grundwaschpulver zugemischt und in versiegelten Flaschen bei 35 °C gelagert. Die Stabilitätswerte für diese Produkte sind Tabelle 2 zu entnehmen.

15

Tabelle 2:

Verbleibende Menge an Persauerstoff (in %) in Abhängigkeit vom Carbonsäuresalz;
 5 % Beschichtung oder Beimengung; Lagerung bei 35 °C über 28 bzw. über 70 Tage. In
 5 der zweiten Spalte von links ist die Carbonsäure angegeben, dessen Natriumsalz
 eingesetzt wird.

Natriumsalze von Carbonsäuren		28 Tage Beschich- tung	28 Tage Beimen- gung	70 Tage Beschich- tung	70 Tage Beimen- gung
Kein Carbonsäuresalz (Vergleichsbeispiel)		61,4		46,1	
Natriumsalze von $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	Hexansäure n = 4	82,5	67,4	69,3	57,9
	Decansäure n = 8	88,6	73,6	73,5	62,1
	Dodecansäure n = 10	78,7	62,4	60,8	51,2
Natriumsalze von $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$	Butandicarbon- säure m = 2	96,2	92,3	87,2	83,1
	Hexandicarbon- säure m = 4	91,4	86,7	82,1	75,4
	Tetradecandi- carbonsäure m = 12	77,2	70,1	63,3	59,8
Natriumsalze der Hydroxycarbonsäuren	Glycerinsäure	82,3	73,2	77,3	65,3
	Citronensäure	91,5	80,3	74,6	56,2
	Weinsäure	85,3	78,4	75,4	58,1
	Agaricinsäure	83,7	74,8	72,5	59,0

10 Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sich die Natriumcarbonsäuresalze in der
 Waschmittelzusammensetzung vorteilhaft auf die Lagerstabilität von
 Natriumpercarbonat auswirken. Die Wirkung ist größer, wenn die
 Natriumpercarbonatverbindung mit dem Natriumcarbonsäuresalz beschichtet wird.

Ansprüche

1. Pulverförmige Waschmittelzusammensetzung auf Zeolithbasis, die ein Natriumpercarbonat-Bleichmittel, ein Tensid und einen Zeolith als Waschmittel-Builder enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat mindestens 1 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes einer Carbonsäure als Stabilisator für das Natriumpercarbonat-Bleichmittel enthält, wobei die Carbonsäure ausgewählt wird aus der Gruppe der
 - (1) aliphatischen Monocarbonsäuren der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (I), wobei n mindestens 2 ist,
 - (2) aliphatischen Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (II), wobei m 2 bis 12 ist, und
 - (3) Hydroxycarbonsäuren.
2. Pulverförmige Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Natriumpercarbonat mit dem Alkalimetall-Carbonsäuresalz beschichtet wird.
3. Pulverförmige Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Alkalimetall-Carbonsäuresalz und das Natriumpercarbonat in der Waschmittelzusammensetzung als separate Additive vorhanden sind.
4. Pulverförmige Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Alkalimetallsalz einer Carbonsäure Natriumcitrat ist.
5. Verwendung von Alkalimetallsalzen von den im Anspruch 1 definierten Carbonsäuren zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat.
6. Natriumpercarbonat-Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumpercarbonat mit mindestens 1 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes einer im Anspruch 1 definierten Carbonsäure beschichtet ist.

Anlage 2 (Bescheid)

1. Das Dokument D1, das zum Stand der Technik gemäß Artikel 54 (2) EPÜ gehört, bezieht sich auf die Stabilisierung von Natriumpercarbonat in zeolithhaltigen Waschmittelzusammensetzungen. Die Stabilisierung des Natriumpercarbonats erfolgt durch die Verwendung eines Alkalimetallsalzes von Monocarbonsäuren der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ oder eines Alkalimetallsalzes von Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (wobei n und m gleich 2 oder größer sind). Das Alkalimetallsalz wird entweder als Beschichtung auf das Natriumpercarbonat aufgebracht (8 Gew.-% bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat) oder der Waschmittelzusammensetzung als separates Additiv zugesetzt. Offenbart wird insbesondere die Verwendung von Natriumoctanoat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) (siehe Beispiel). Der Gegenstand der Ansprüche 1, 2, 3, 5 und 6 wird daher in D1 vorweggenommen.

Das Dokument D2, das ebenfalls zum Stand der Technik gemäß Artikel 54 (2) EPÜ gehört, beschreibt eine pulverförmige, zeolithhaltige Waschmittelzusammensetzung, mit einem Tensid, einem Natriumpercarbonat-Bleichmittel und dem Natriumsalz von Citronensäure (d. h. Natriumcitrat) in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge des Natriumpercarbonats (siehe Ansprüche 1 und 2, Seite 2, zweiter Absatz und Beispiel). Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 1, 3 und 4 gegenüber D2 nicht neu.

Somit entspricht keiner der Ansprüche den Erfordernissen von Artikel 54 EPÜ.

2. Falls der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten will, müßten neue Ansprüche eingereicht werden, die den vorstehenden Einwänden Rechnung tragen. Um die Prüfung dieses neuen Anspruchssatzes zu erleichtern, wird der Anmelder gebeten, genau anzugeben, inwiefern die neuen Ansprüche aus den Unterlagen der ursprünglich eingereichten Anmeldung abgeleitet werden können (Artikel 123 (2) EPÜ, Prüfungsrichtlinien E-II, 1). In seiner Erwiderung sollte der Anmelder angeben, wie die vorstehend genannten Einwände ausgeräumt wurden. Insbesondere sollte der Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem Stand der Technik sowie dessen Relevanz aufgezeigt werden. Der Standpunkt des Anmelders in bezug auf die erfinderische Tätigkeit sollte unter Anwendung des "Aufgabe-Lösungs-Ansatzes" dargelegt werden.

Anlage 3 (Dokument D1)

Der vorliegende Artikel betrifft die Stabilisierung von Natriumpercarbonat.

5 Natriumpercarbonat ist ein Bleichmittel für Waschmittelzusammensetzungen und ist im
Gegensatz zu Perboraten umweltfreundlich. Natriumpercarbonat hat jedoch eine
schlechte Lagerstabilität, insbesondere in zeolithhaltigen
Waschmittelzusammensetzungen.

Wir haben nun eine neue Methode zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat gefunden.

10 In diesem neuen Verfahren wird Natriumpercarbonat mit einem Alkalimetallsalz einer
spezifischen Carbonsäure beschichtet, vorzugsweise mit einem Natriumsalz. Alternativ
wird eine ausreichende Stabilisierung auch erreicht, indem man der
Waschmittelzusammen-
setzung, die Natriumpercarbonat enthält, das genannte Salz
einfach zusetzt.

15 Das verwendete Carbonsäuresalz wird ausgewählt aus Alkalimetallsalzen von
Monocarbonsäuren der Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ oder Alkalimetallsalzen von
Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, wobei n und m ganze Zahlen und
gleich oder größer 2 sind. Geeignete Monocarbonsäuren für das Alkalimetallsalz sind
20 Octansäure ($n = 6$) oder Decansäure ($n = 8$). Geeignete Dicarbonsäuren sind
Heptandicarbonsäure ($m = 5$) oder Octandicarbonsäure ($m = 6$).

Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% des Alkalimetall-
Carbonsäuresalzes bezogen auf das Gewicht von Natriumpercarbonat genügen, um
25 eine ausreichende Lagerstabilität zu erreichen.

Beispiel

Natriumpercarbonat wurde mit 8 Gew.-% Natriumoctanoat in einem Fließbettrockner beschichtet, in dem die Beschichtung und die Trocknung in einem Schritt erfolgen. Es
5 wurde dann einer herkömmlichen pulverförmigen Waschmittelzusammensetzung in einer Menge von 5 Gew.-% bezogen auf die Waschmittelzusammensetzung zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung enthielt ein Tensid und 20 Gew.-% Zeolith. Das
Waschpulver wurde dann einem Lagerstabilitätstest bei 35 °C unterzogen. Nach 70
10 Tagen waren noch 67 % des verfügbaren Persauerstoffs vorhanden. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß die oben beschriebenen Alkalimetall-Carbonsäuresalze die Lagerstabilität von Natriumpercarbonat-Bleichmitteln in zeolithhaltigen Waschmittelzusammensetzungen erhöhen. Die Verbesserung der Stabilität dürfte auf die unsubstituierten Alkylgruppen ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$) oder unsubstituierten Alkylengruppen ($-(\text{CH}_2)_m-$) in der Carbonsäure zurückzuführen sein.

Anlage 4 (Dokument D2)

Die vorliegende Erfindung betrifft eine pulverförmige Waschmittelzusammensetzung, die eine Kombination aus Zeolith und Natriumcitrat (Natriumsalz der Citronensäure) als
5 Waschmittel-Builder enthält.

Waschmittel-Builder spielen während des Waschprozesses eine zentrale Rolle. Ihre Funktion besteht darin, die Wirkung der Wasserhärte zu neutralisieren und für eine bessere Schmutzauflösung zu sorgen. Zur Auswahl stehen verschiedene Arten von
10 Substanzen, so etwa Natriumsilicat, Komplexbildner wie Natriumtriphosphat und Ionenaustauscher wie Zeolithe. Aus Umweltschutzgründen werden statt Phosphaten vorzugsweise Zeolithe eingesetzt. Als alleinige Builder können Zeolithe jedoch nicht die Redeposition von Schmutz und die Ausfällung von Calciumcarbonat verhindern. Bei vielfachen Waschgängen nimmt die Waschleistung durch die Bildung anorganischer
15 Inkrustationen auf den Textilien und auf Waschmaschinenteilen deutlich ab. Eine solche Bildung anorganischer Inkrustationen auf den Textilien verringert die Flexibilität der Fasern und führt so zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Textilien sowie ferner zu einem Vergrauen des Textilguts.

20 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Natriumcitrat, das einem Waschmittel auf Zeolithbasis zugesetzt wird, die Inkrustationsbildung vermindert. Natriumcitrat, das als Co-Builder wirkt, kann als solches direkt der Waschflotte zugesetzt werden, doch vorzugsweise wird es in die Waschmittelzusammensetzung integriert. Im letzteren Fall wird Natriumcitrat in Anteilen von ca. 0,5 bis ca. 20 Gew.-%, vorzugsweise von ca. 1 bis
25 ca. 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Waschmittelzusammensetzung eingesetzt.

Die vorliegende Waschmittelzusammensetzung enthält auch ein Tensid und ein Bleichmittel. Das Bleichmittel wird aus Persauerstoffverbindungen wie Natriumpercarbonat und Natriumperborat ausgewählt, wobei jedoch Natriumpercarbonat vorzuziehen ist, weil es sich schnell löst und seine Bleichwirkung schon bei niedrigen
5 Temperaturen voll entfalten kann. Falls notwendig können die Natriumpercarbonatpartikel stabilisiert werden, indem man sie mit einer Mischung aus einer wäßrigen Borsäurelösung und einer wäßrigen Alkalimetallsilicatlösung beschichtet.

Die Mengen an Natriumpercarbonat und Natriumcitrat werden dabei so gewählt, daß die
10 Menge Natriumcitrat bezogen auf die Menge Natriumpercarbonat zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

Die Waschmittelzusammensetzungen können auch herkömmliche zusätzliche Inhaltsstoffe enthalten. Beispiele für solche herkömmlichen Inhaltsstoffe sind Enzyme,
15 Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und Korrosionsschutzmittel.

Beispiel

Natriumcitrat wurde einer pulverförmigen Waschmittelzusammensetzung, die ein Tensid,
20 Natriumpercarbonat und einen Zeolith-Builder enthielt, zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung enthielt 10 Gew.-% Zeolith-Builder und 1 Gew.-% Natriumcitrat-Co-Builder. Die Menge Natriumcitrat bezogen auf die Menge Natriumpercarbonat betrug 10 Gew.-%.

25 Die Leistung der vorstehend genannten Waschmittelzusammensetzung und einer Vergleichszusammensetzung, die 11 Gew.-% Zeolith, jedoch kein Natriumcitrat enthielt, wurden nach dem EUROPWASH-Standard gemessen. Die Testbedingungen waren: 40 oder 70 °C, 100 U/min und 100 ppm Härte.

Die erhaltenen Werte (Durchschnitt aus zwei Testläufen) sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen. Sie zeigen, daß sich bei der Waschmittelzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung weniger anorganische Inkrustationen bilden, als bei Zusammensetzungen, die kein Natriumcitrat enthalten.

Builder	Co-Builder	Inkrustation in %	
		40 °C	70 °C
Zeolith	nicht vorhanden (für Vergleichszwecke)	1,8	3,7
Zeolith	Natriumcitrat	0,7	1,4

Ansprüche

1. Pulverförmige zeolithhaltige Waschmittelzusammensetzung, die ein Tensid und ein aus Persauerstoffverbindungen ausgewähltes Bleichmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie Natriumcitrat als Co-Builder enthält.
2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Persauerstoffverbindung Natriumpercarbonat ist.
3. Verfahren zur Verminderung der Bildung anorganischer Inkrustationen auf Textilien und Waschmaschinenteilen während vielfacher Waschgänge mit zeolithhaltigen Waschmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß im Waschgang Natriumcitrat als Co-Builder zugegeben wird.