

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **85104801.7**

⑸ Int. Cl.⁴: **C 11 D 17/04**
C 11 D 3/39, C 11 D 1/835
C 11 D 1/94

⑱ Anmeldetag: **20.04.85**

⑳ Priorität: **28.04.84 DE 3415880**

⑴ Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑶ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.11.85 Patentblatt 85/45

⑵ Erfinder: **Wilsberg, Heinz-Manfred**
Bernhard-Falk-Strasse 7
D-5000 Köln 60(DE)

⑸ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑵ Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr.**
Schubertweg 1
D-5657 Haan(DE)

⑵ Erfinder: **Köster, Klaus, Dr.**
Kurt-Schumacher-Strasse 1
D-4018 Langenfeld(DE)

⑵ Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr.**
Landstrasse 18
D-5657 Haan(DE)

⑸ **Waschzusatz.**

⑹ Der Waschzusatz besteht aus einem mit Waschmittelbestandteilen gefüllten Beutel aus einer in borathaltigen wässrigen Lösungen leichtlöslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol. Die Waschmittelbestandteile stellen ein Gemisch aus einem nichtionischen Tensid, einer quartären Ammoniumverbindung mit einem langkettigen Rest, die ganz oder teilweise durch ein Fettaminethoxylat oder durch ein β -Amino-alkylpropionsäure-Derivat ersetzt sein kann, einem Aktivator für Perverbindungen, einem Antigelmittel und aus Viskositätsregulatoren für den Beutelinhalt dar, der bei einem Schergefälle zwischen 5 und 500 s⁻¹ eine Viskosität von 1 000 bis 100 000 aufweist.

-1-

4000 Düsseldorf, den 26.04.1984
Henkelstraße 67

0160254
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Ms/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g
D 7055 EP

"Waschzusatz"

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Waschzusatz,
welcher Waschflotten zur Steigerung der Waschwirkung
5 beigefügt werden kann. Durch den Zusatz des erfindungsge-
mäßigen Additivs wird die Entfernung von bleichbaren An-
schmutzungen sowie von Fett-/Öl- und Pigmentschmutz aus
den zu waschenden Textilien verbessert.

10 Beim Waschen von Textilien wird die Waschflotte im allge-
meinen auf eine gegenüber Raumtemperatur erhöhte Tempera-
tur erwärmt. Durch diese Maßnahme wird die Waschleistung
der eingesetzten Waschmittel zum Teil erheblich ver-
stärkt. Die Erwärmung der Waschflotte und der Textilien
15 ist allerdings mit einem erhöhtem Energieaufwand beim
Waschen verbunden. Da außerdem manche Textilien, insbe-
sondere Textilien aus Wolle oder synthetischen Fasern aus
verschiedenen Gründen bei erhöhter Temperatur nicht ge-
waschen werden können, sind immer wieder Versuche gemacht
20 worden, gute Waschergebnisse beim Waschen mit niedrigen
Temperaturen zu erreichen. Bei niedrigen Waschtemperatu-
ren ist aber die Wirkung der zur Entfernung von bleichba-
ren Flecken häufig verwendeten Perverbindungen zum Teil
erheblich verringert oder sogar soweit abgeschwächt, daß

25

...

derartige Flecken nicht mehr entfernt werden. Aus diesem Grunde setzt man Waschmitteln zur Erhöhung der Bleichwirkung sogenannte Bleichaktivatoren zu, die die bleichende Wirkung der Perverbindungen verstärken und die Wirkung
5 auch schon bei niedrigeren Waschttemperaturen einsetzen lassen. Die gleichzeitige Anwesenheit von Perverbindungen und Bleichaktivatoren in Waschmitteln verringert aber deren Lagerstabilität, insbesondere, wenn die Materialien während der Lagerung nicht vor Feuchtigkeit geschützt
10 werden können. Versuche zur Verbesserung der Stabilität führten in der Regel zu einer beträchtlichen Verringerung der Bleichwirkung der Waschmittel. Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, den Bleichaktivator getrennt von dem die Perverbindung enthaltenden Waschmittel zu lagern
15 und wenigstens einen Teil des Aktivators erst unmittelbar vor Gebrauch der Waschflotte zuzusetzen. Die DE-OS 27 44 642 beschreibt zur Lösung dieses Problems ein Waschmittel-Additiv, das einen organischen Bleichaktivator in wasserfreisetzbarer Kombination mit einem nicht-
20 teilchenförmigen Substrat enthält. Außer dem Bleichaktivator und eventuellen Freisetzungshilfsmitteln kann das Waschmittel-Additiv der DE-OS 27 44 642 noch weitere Zusätze, wie z. B. Schaummodifikatoren, Chelat-bildende Mittel, Schmutzsuspendiermittel, optische Aufheller, Bak-
25 terizide, Antitrübungsmittel, Enzyme, Textilweichmacher, Duftstoffe enthalten. Durch die Trennung von Bleichaktivator und bleichender Perverbindung bis unmittelbar vor dem Gebrauch können die Probleme, die bei der gemeinsamen Lagerung von Perverbindungen und Bleichaktivatoren ent-

stehen, vermieden werden. Eine weitere Verbesserung der Waschleistung von Waschmitteln auf Basis von Aniontensiden und anorganischen Persalzen ermöglicht ein Additiv, das nach der Lehre der DE-OS 28 57 153 zusätzlich zu

5 einem Bleichaktivator eine Kombination aus einem alkoxylierten nichtionischen Tensid und einem kationischen Tensid mit einem 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Rest und im übrigen kurzen Resten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen auf einem Substrat enthält. Ein Nachteil der

10 genannten Additive besteht aber darin, daß der Verwender dieser Additive beim Entnehmen der Additive aus der Verpackung und beim Zusetzen der Additive zu der Waschmittelflotte mit den Wirkstoffen in Berührung kommt, was abgesehen von einem teilweise unangenehmen Gefühl zu

15 Hautirritationen führen kann. Ein weiterer Nachteil der genannten Additive besteht darin, daß nach der Wäsche das wasserunlösliche Substrat aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß.

20 Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher, einen Waschzusatz zur Verstärkung der Waschleistung von Waschmitteln zur Verfügung zu stellen, bei dem der Benutzer nicht mit den Wirkstoffen des Additivs in Berührung kommt und dessen Substrat nach der Wäsche aus den gewaschenen Texti-

25 lien nicht aussortiert zu werden braucht.

Der Waschzusatz nach der vorliegenden Erfindung umfaßt daher

a) ein Gemisch aus mehreren Waschmittelbestandteilen,

- b) ein a) umhüllendes beutelartiges Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leicht löslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gemisch a)
- 5 wenigstens ein nichtionisches Tensid, eine quartäre Ammoniumverbindung mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Anlagerungsprodukt von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
- 10 eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeu-
- 15 tet, einen Aktivator für Perverbindungen und einen mehrwertigen Alkohol als Antigelmittel enthält und soviel an Viskositätsregulator enthält, daß es eine Viskosität von 1 000 bis 100 000 mPas aufweist.
- 20 Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxoalkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugswei-
- 25 se 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol enthalten. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaumdämpfungsmittel sind beispielsweise die bekannten Sili-
- 30 konöle. Durch den Gehalt der erfindungsgemäßen Waschsätze an nichtionischen Tensiden wird vor allem die Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmutzungen beim Waschen gefördert.

...

Der Verbesserung der Entfernung von Pigmentverschmutzungen aus Textilien dient der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an bestimmten quartären Ammoniumverbindungen und/oder Ethylenoxid-Addukten von primären

5 Fettaminen und/oder von β -Aminoalkyl-/alkenyl-propionsäure-Salzen der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$; Geeignete quartäre Ammoniumverbindungen enthalten als langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14

10 Kohlenstoffatomen. Im übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche der verschiedenen Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher

15 bevorzugte quartäre Ammoniumverbindung ist Tetradecyltrimethylammoniumbromid. Die quartäre Ammoniumverbindung kann ganz oder teilweise durch das oben genannte Fettamin-Ethoxylat ersetzt werden. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Fettamin-Ethoxylat ist das Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an primäres Kokosalkylamin; dieses Produkt ist daher ebenfalls bevorzugt.

20

Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich

25 Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetylglykoluril bzw. Pentaacetylglucose bzw. insbesondere Tetraacetylethylendiamin. In Verbindung mit Perverbindungen der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten

30 Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Textilverschmutzungen.

...

Als Antigelmittel enthält das erfindungsgemäße Waschmittel-Additiv mehrwertige Alkohole, die in der Lage sind, das bekannte Gelieren des nichtionischen Tensids bei Kontakt mit Wasser zu verhindern. Geeignete Antigelmittel
5 sind vorzugsweise mehrwertige Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit dem nichtionischen Tensid innig vermischt werden. Die antigelierende Wirkung des mehrwertigen Alkohols kann noch verstärkt werden, wenn man statt des mehrwertigen Alkohols allein ein Gemisch aus einem
10 mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C10- bis C20-Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol einsetzt. Als Antigeliermittel verwendbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder Glycerin oder Mischungen der ge-
15 nannten Alkohole. Ein Beispiel für ein besonders geeignetes Fettalkoholethoxylat, das im Gemisch mit dem mehrwertigen Alkohol zur Verstärkung der Antigelierwirkung verwendet werden kann, ist Talgalkoholethoxylat mit 2 Mol Ethylenoxid; aber auch C12- bis C14-Fettalkoholethoxylat
20 mit 3 Mol Ethylenoxid, das ca. 70 % C12-Fettalkohol ethoxylat enthält, ist als Antigeliermittel geeignet. Wird ausschließlich ein mehrwertiger Alkohol als Antigeliermittel eingesetzt, erhält man eine gute Antigelierwirkung, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem
25 Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von etwa 1 : 1 bis 1 : 2 liegt. Setzt man dagegen ein Gemisch aus mehrwertigem Alkohol und Fettalkoholethoxylat ein, erhält man

...

sehr gute Ergebnisse, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkoholethoxylat im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu (0,5 bis 4) liegt. Die antigelierende Wirkung des Antigelmittels kann noch gesteigert werden, wenn man zu den bisher beschriebenen Antigelmitteln zusätzlich in Wasser leicht lösliche Verbindungen, insbesondere Natriumborat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumacetat oder auch Zucker verwendet. Wichtig für ein gutes Auflösverhalten ist eine Viskosität des Beutelinhalts im Bereich von 1 000 bis 100 000 mPas. Zur Einstellung einer Viskosität in dem genannten Bereich kann eine Reihe unterschiedlicher Zusätze als Viskositätsregulatoren verwendet werden, beispielsweise wasserunlöslicher Zeolith, insbesondere vom Typ Zeolith A, hochdisperse Kieselsäure, Schichtsilikate, insbesondere quellfähige Schichtsilikate vom Typ des Bentonits und des Hectorits, aber auch wasserlösliche Salze, sowie Zucker, Polyglykole oder Fettalkoholethoxylate mit einem hohen Anteil an Ethylenoxid. Ein hoher Anteil an Ethylenoxid in Fettalkoholethoxylaten im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Fettalkoholethoxylat pro Mol Fettalkohol etwa 15 bis 25 Mol Ethylenoxid enthält.

Zur Komplexierung von störenden Schwermetallionen enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise geringe Mengen von Chelatbildnern. Besonders geeignet haben sich hierfür wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäure aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino-

30

...

und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phospho-

5 ethan-1,2-dicarbon säure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbon säure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

Erfindungsgemäße Waschzusätze enthalten in wasserlöslichen Beuteln dickflüssige bis pastöse Gemische folgender Wirkstoffe:

2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,
0,5 bis 10 Gew.-Teile quartäre Ammoniumverbindung
und/oder Fettaminderivat und/oder
15 eine Verbindung der Formel
 $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$,
2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,
0 bis 5 Gew.-Teile Schwermetallkomplexbildner.

Hinzu kommen

20 2 bis 50 Gew.-Teile Antigelmittel,
5 bis 20 Gew.-Teile Viskositätsregulatoren,
Rest Gew.-Teile schaumregulierende Mittel, Farbstoffe in geringen Mengen.

25 Die genannten Wirkstoff-Kombination wird von einem Beutel aus wasserlöslicher Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt. Damit sich der Beutel in der Waschmaschine beim Waschen, insbesondere beim Waschen mit kurzem Flottenverhältnis (= Verhältnis von Wäsche zu Wasser), schnell und

30 vollständig auflöst, werden an das Beutelmateriale besondere Anforderungen gestellt. Eine Polyvinylalkohol-Folie, die diesen Anforderungen genügt, ist Gegenstand der EP-OS 79 712. Nach der Lehre dieser Patentanmeldung lösen sich

Folien aus Polyvinylalkohol in borathaltigen Waschflotten schnell und vollständig, wenn der Polyvinylalkohol ein Molgewicht unterhalb etwa 50 000 hat und/oder wenn der Polyvinylalkohol eine Polyhydroxyverbindung mit einer
5 bestimmten Bindungskonstanten mit Borat enthält und/oder wenn der Polyvinylalkohol eine Säure mit einer bestimmten Dissoziationskonstanten enthält. Die Forderung nach schneller Auflösung in borathaltigen Waschflotten ergibt sich aus dem üblicherweise in Waschmitteln verwendeten
10 Perborat als bleichendem Wirkstoff.

Eine Folie mit zufriedenstellenden Löseeigenschaften besteht aus Polyvinylalkohol mit einem Molgewicht von ca. 10 000. Der Polyvinylalkohol ist zu 88 % hydrolysiert und
15 macht 71 Gew.-% der Folie aus. Zusätzlich enthält die Folie Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit und Wasser in geringen Mengen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes erfolgt beispielsweise, indem man das nichtionische Tensid erwärmt und mit dem Schauminhibitor vermischt. In erwärmtem Zustand mischt man das Antigelmittel und gegebenenfalls den Komplexbildner ein. Anschließend suspendiert man mit intensiv wirkenden Mischorganen die pulverförmigen Viskositätsregulatoren und kühlt die Suspension ab.
25 Man erhält eine Paste, die man in einen Beutel in einer Menge füllt, die für die Steigerung der Waschleistung von handelsüblichen Waschmitteln ausreicht. Die Beutel verschließt man durch thermisches Verschweißen oder durch
30 Befeuchten der Kanten mit Wasser und trocknen lassen unter Zusammendrücken. Ein Verfahren zur Herstellung des

...

Waschzusatzes ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das
5 nichtionische Tensid gegebenenfalls zusammen mit dem
Schauminhibitor auf 40 bis 75 °C erwärmt, das Antigelmit-
tel und gegebenenfalls den Komplexbildner damit ver-
mischt, den Aktivator für Perverbindungen, die quartäre
Ammoniumverbindung und/oder das Aminderivat und/oder die
10 Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ zusammen mit den
Viskositätsregulatoren unter Einleiten hoher Scherkräfte
in dem Vorgemisch suspendiert, anschließend auf Raumtem-
peratur abkühlt und mit einem beutelartigen Gebilde aus
einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen
15 Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt.

20

25

30

...

B E I S P I E L E

Die folgenden Beispiele 1 bis 5 beschreiben die Zusammen-
setzung und die Herstellung von erfindungsgemäßen Wasch-
5 zusätzen.

Beispiel 1

1,35 kg C14-/C15-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid wurden
mit 0,077 kg schaumminhibierendem Siliconöl unter Erwärmen
10 vermischt. Zu dieser Mischung wurden 0,483 kg Propylen-
glykol-1,2, 0,483 kg Glycerin und 0,133 kg Oleyl-/Cetyl-
alkohol + 2 Mol Ethylenoxid hinzugegeben und auf 60 °C
erwärmt. Nach der Homogenisierung wurden 0,720 kg Poly-
ethylenglykol (Molgewicht ca. 4 000) in fester Form zuge-
15 setzt und in dem Gemisch aufgeschmolzen. Hierzu fügte man
0,315 kg des Hexanatriumsalzes von Ethylendiamintetra-
methylenphosphonat als 50 gew.-%ige wäßrige Lösung. Mit
einer Dissolverscheibe wurden dann 0,483 kg Tetradecyl-
trimethylammoniumbromid, 1,253 kg Tetraacetylethylendi-
20 amin, 0,238 kg hochdisperse Kieselsäure und 1,463 kg Na-
triumsulfat in dem erhaltenen flüssigen Gemisch suspen-
diert und die Suspension in einer Zahnkolloidmühle naß
vermahlen. Nach dem Abkühlen auf 30 bis 35 °C erhielt man
eine Paste mit einer Dichte von 1,29 g/cm³ und einer
25 Viskosität (nach DIN 114, Contraves-Rotationsviskosime-
ter) von 65 000 mPas (Schergefälle $D = 5,6 \text{ s}^{-1}$) bzw.
6 200 mPas ($D = 500 \text{ s}^{-1}$).

35,9 g dieser Paste wurden in einem Beutel (Kantenlänge
7,5 x 7,5 cm) aus einer 65 µm dicken Folie aus 71 Gew.-%
30 Polyvinylalkohol (Molgewicht ca. 10 000, Hydrolysegrad

...

88 %), 6 Gew.-% Glycerin, 6 Gew.-% Trimethylolpropan, 7,5 Gew.-% Sorbit, Rest Wasser, gefüllt; durch thermisches Verschweißen wurde der Beutel geschlossen.

- 5 So hergestellte Beutel wurden zur Bestimmung des Auflösungsverhaltens und der waschkraftsteigernden Wirkung verwendet.

Zur Prüfung des Auflösungsverhaltens wurde ein Beutel zusammen mit Textilien in einen Waschautomaten (Typ Miele De Luxe W 433) gegeben, bei 30 °C gewaschen und nach 5, 10 und 15 Minuten Waschkdauer geprüft, ob noch Rückstände des Waschzusatzes an den Waschmaschinenteilen, die mit der Waschflotte in Berührung kommen, bzw. ob Reste des
15 Waschzusatzes in der Wäsche festgestellt werden können. Dieser Versuch wurde 25 mal durchgeführt. In 19 Fällen wurden bereits nach 5 Minuten keine Rückstände mehr festgestellt, nach weiteren 5 Minuten waren in 24 von 25 Versuchen keine Rückstände mehr feststellbar und nach insgesamt
20 15 Minuten waren die Waschzusätze in allen Fällen vollständig aufgelöst. Verwendete man keine oder nicht erfindungsgemäße Antigelmittel, waren stets Rückstände des Beutelinhalts oder sogar der gesamte Beutelinhalt an den Maschinenteilen und/oder auf der Wäsche feststellbar.
25 Der erfindungsgemäße Waschzusatz löste sich bei höheren Wassertemperaturen als 30 °C noch schneller auf.

Zur Prüfung der Waschkraftverbesserung durch den erfindungsgemäßen Waschzusatz wurden in einem Waschautomaten
30 (Miele De Luxe W 433) mit Pigmentschutz, mit Öl/Fett und

...

bleichbaren Anschmutzungen angeschmutzte Prüftextilien bei 60 °C zusammen mit 3 kg sauberer Füllwäsche und einem Waschzusatz nach Beispiel 1 30 Minuten lang gewaschen. Als Waschmittel wurde ein Billigwaschmittel mit 2/3 Soll-
5 Dosierung verwendet. Es wurde eine sehr deutliche Entfernung der Anschmutzungen festgestellt, die derjenigen entsprach, die man enthielt, wenn man ein handelsübliches Waschkraftverstärkertuch, das die Wirkstoffe auf seiner Oberfläche trug und nach dem Waschen aus der Wäsche aus-
10 sortiert werden mußte, verwendete.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde eine Wirkstoffpaste hergestellt, die zusätzlich 0,720 kg Sorbit, aber keine hochdisperse
15 Kieselsäure und kein Natriumsulfat enthielt. Auf das in Beispiel 1 beschriebene Naßvermahlen wurde bei diesem Beispiel verzichtet. Die Paste hatte nach dem Abkühlen auf 27 °C eine Viskosität von 80 000 mPas ($D = 5,6 \text{ s}^{-1}$), die durch eine Scherbelastung auf niedrigere Werte
20 reduziert werden konnte. Das Auflöseverhalten und die waschkraftverstärkende Wirkung der wie in Beispiel 1 in Beutel abgefüllten Paste entsprach dem Produkt von Beispiel 1.

25 Beispiel 3

Eine Paste analog Beispiel 1, die statt des Polyethylenglykols und der hochdispersen Kieselsäure mengengleich Magnesiumaluminiumsilikat (Veegum HV^(R)) enthielt, zeigte ein der Paste von Beispiel 1 analoges Verhalten.

30

...

Beispiel 4

Eine Paste, entsprechend Beispiel 1 hergestellt, die statt des Polyethylenglykol 480 g Cetylstearylalkohol enthielt und vor dem Abfüllen bei 50 Torr entgast wurde, 5 hatte eine Konsistenz, die anders als die Paste von Beispiel 1 weitgehend unabhängig von den Scherbedingungen war.

Beispiel 5

10 Eine von den Scherbedingungen weitgehend unabhängige Konsistenz wies auch eine Paste analog Beispiel 1 auf, bei der das Polyethylenglykol nur zur Hälfte durch Cetylstearylalkohol ersetzt war.

15 Beispiel 6

Beispiel 6 ist ein Beispiel für eine nichterfindungsgemäße Paste. Stellte man eine Paste nur aus dem nicht-ionischen Tensid, der quartären Ammoniumverbindung, dem Aktivator für Perverbindungen und dem Komplexbildner und 20 dem Schaumregulator von Beispiel 1 her, erhielt man eine Paste, die beim Kontakt mit Wasser zu einem Klumpen gelierte, der sich innerhalb 15 Minuten nicht in der Waschlote auflöste.

25

...

30

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Wasch-Zusatz, umfassend
- 5 a) ein Gemisch aus mehreren Waschmittelbestandteilen
b) ein a) umhüllendes beutelartiges Gebilde aus einer
in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen
Folie auf Basis von Polyvinylalkohol,
dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) wenigstens
10 ein nichtionisches Tensid, eine quartäre Ammoniumver-
bindung mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest
mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkyl-
resten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein An-
lagerungsprodukt von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
15 eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl-
oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen
und/oder eine Verbindung der Formel
- $$\text{R-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa,}$$
- in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18
Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoff-
20 atomen bedeutet, einen Aktivator für Perverbindungen
und einen mehrwertigen Alkohol als Antigelmittel und
soviel an Viskositätsregulatoren enthält, daß es eine
Viskosität von 1 000 bis 100 000 mPas bei einem Scher-
gefälle zwischen 5 und 500 s⁻¹.
- 25
2. Wasch-Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gemisch a) als Antigelmittel einen mehrwertigen
Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.
- 30 3. Wasch-Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gemisch a) als Antigelmittel ein Gemisch aus
einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten
von C10-C20-Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid
pro Mol Fettalkohol enthält.

4. Wasch-Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt.
- 5
5. Wasch-Zusatz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkohol/Ethylenoxid-Addukt im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu (0,5 bis 4) liegt.
- 10
6. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich in Wasser leicht lösliche Verbindungen, vorzugsweise aus der Natriumborat, Natriumchlorid, Natriumacetat und Zucker umfassenden Gruppe enthält.
- 15
7. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich in Wasser unlösliche Stoffe, vorzugsweise aus der Zeolith A, hochdisperse Kieselsäure, Schichtsilikate umfassenden Gruppe enthält.
- 20
8. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich Polyglykole und/oder Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthält.
- 25

9. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) als waschkraftverstärkendes nichtionisches Tensid ein Fettalkohol- oder insbesondere Oxoalkoholethoxylat mit 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und gegebenenfalls ein Schaumdämpfungsmittel enthält.
- 10 10. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) eine quartäre Ammoniumverbindung, deren langkettiger Alkylrest oder Alkenylrest 10 bis 20, vorzugsweise 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatome und im übrigen drei Methylgruppen aufweist und vorzugsweise Tetradecyltrimethylammoniumbromid ist, enthält.
11. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator für Perverbindungen Tetraacetylethylendiamin enthält.
12. Wasch-Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch a) zusätzlich wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonolalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vorzugsweise das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure enthält.

13. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid gegebenenfalls zusammen mit dem Schauminhibitor auf 40 bis 75 °C erwärmt, das Antigelmittel und gegebenenfalls den Komplexbildner damit vermischt, den Aktivator für Perverbindungen, die quartäre Ammoniumverbindung und/oder das Aminderivat und/oder die Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ zusammen mit den Viskositätsregulatoren unter Einleiten hoher Scherkräfte in dem Vorgesammisch suspendiert, anschließend auf Raumtemperatur abkühlt und mit einem beutelartigen Gebilde aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen leichtlöslichen Folie auf Basis von Polyvinylalkohol umhüllt.

15

20

25

30