

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85107057.3

(51) Int. Cl. 4: **C 11 D 3/39**
C 11 D 1/835, C 11 D 17/04

(22) Anmeldetag: 07.06.85

(30) Priorität: 14.06.84 DE 3422055

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.12.85 Patentblatt 85/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

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

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

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

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

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

(54) **Waschzusatz.**

(57) Der Waschzusatz enthält ein Gemisch aus Waschmittelbestandteilen, die in organische, flexible, filmbildende wasserlösliche Polymere eingebettet sind. Der Waschzusatz enthält wenigstens zwei Wirkstoffe, die ein nichtionisches Tensid, einen Aktivator für Perverbindungen sowie verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen sein können. Zur Vermeidung von Gelbildung enthält der Waschzusatz zweckmäßigerweise ein Antigelmittel, das vorzugsweise aus einem mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls im Gemisch mit bestimmten Fettalkohol-ethoxylaten, besteht. Die stickstoffhaltigen Verbindungen können quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Rest, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an ein primäres Fettamin oder Salze bestimmter Aminocarbonsäuren sein. Das filmbildende Polymere, in das die Wirkstoffe eingebettet sind, ist vorzugsweise Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und 90 % und einem Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 100 000. Der Waschzusatz bewirkt bei Verwendung in Kombination mit üblichen Waschmitteln eine verstärkte Entfernung von fettigen/öligen, von Pigment- und von bleichbaren Ansammlungen.

4000 Düsseldorf, den 12. Juni 1984
Henkelstraße 67

0164703

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Ms/Ne/sch

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7093 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 erhöhten Energieaufwand beim Wa-
schen verbunden. Da außerdem manche Textilien, insbeson-
dere Textilien aus Wolle oder synthetischen Fasern aus
verschiedenen Gründen bei erhöhter Temperatur nicht gewa-
schen werden können, sind immer wieder Versuche gemacht
20 worden, gute Waschergebnisse beim Waschen mit niedrigen
Temperaturen zu erreichen. Bei niedrigen Waschttemperatu-
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 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 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 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-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, Bakterizide, 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 Bleichakti-

vatoren entstehen, 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 einem Bleichaktivator weitere Waschmittelbestandteile, nämlich 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 freisetzbar auf einem Substrat enthält. Ein ähnlicher Vorschlag, Waschmittelbestandteile, z. B. ein Tensid, auf einem Substrat in abgebbarer Form aufzubringen, ist aus der DE-OS 28 12 663 bekannt. In dieser Patentanmeldung wird als Substrat ein Schaumstoff aus wasserunlöslichem Polyurethanschaum beschrieben, der in seinen Poren die freizusetzenden Wirkstoffe enthält. Ein porenfreies, wasserunlösliches Substrat, das als Depot für Wirkstoffe, z. B. Detergentien oder Waschmittel dient, ist Gegenstand der deutschen Offenlegungsschriften 23 47 299 und 31 03 499. Die dort beschriebenen Substrate sind wasserhaltige bzw. wasserfreie Folien aus Polyurethangel. Ein Nachteil der genannten Additive besteht darin, daß nach der Wäsche das wasserunlösliche Substrat aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß. Die Wirkstoffe werden außerdem in der Regel nur unvollständig von dem Substrat abgegeben. Man hat daher vorgeschlagen, waschkraftverbessernde leichtlösliche Wirkstoff-Kombinationen in Beuteln aus wasserlöslicher Folie (deutsche Patentanmeldung Nr. P 34 15 880.4) oder in Form spontan in Wasser zerfallender Tabletten (deutsche Patentanmeldung Nr. P 34 17 820.1) einzusetzen. Aus der US-Patentschrift 4,115,292 ist ein Zusatz für Geschirrspülmittel bekannt, der eine Kombination aus einem Enzym und einem Tensid gegebenenfalls zusammen mit weiteren Geschirrspülmittel-

...

Bestandteilen, eingebettet in einer Folie aus einem wasserlöslichen Polymeren darstellt.

- Ziel der vorliegenden Erfindung ist, einen Waschzusatz
- 5 zur Verstärkung der Waschleistung von Textil-Waschmitteln mit einem Gehalt an waschkraftverstärkenden Wirkstoffen zur Verfügung zu stellen, der kein Substrat erfordert, das nach der Wäsche aus den gewaschenen Textilien aussortiert werden muß.
- 10 Der erfindungsgemäße Waschzusatz umfaßt ein Gemisch aus Waschmittelbestandteilen und gegebenenfalls Hilfsstoffen, die freisetzbar in organische, flexible, filmbildende, wasserlösliche Polymere eingebettet sind. Das Gemisch
- 15 enthält wenigstens zwei der folgenden Wirkstoffe: a) wenigstens ein nichtionisches Tensid, gegebenenfalls zusammen mit einem Antigelmittel für das nichtionische Tensid, b) wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen, c) wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus
- 20 der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl-
- 25 oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe. Der Waschzusatz ist in kaltem Wasser und in
- 30 kalten Waschlaugen leicht löslich.

...

...

Als nichtionische Tenside kommen vor allem Anlagerungs-
produkte von Ethylenoxid an Fett- oder insbesondere Oxo-
alkohole infrage, die 12 bis 18, vorzugsweise 14 bis 15
Kohlenstoffatome aufweisen. Die besten Wirkungen erzielt
5 man mit Oxoalkohol-Ethoxylaten, die 3 bis 10, vorzugswei-
se 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethylenoxid pro
Mol Alkohol enthalten. Durch den Gehalt des erfindungsge-
mäßigen Waschzusatzes an nichtionischen Tensiden wird vor
10 allem die Entfernung von fett- oder ölartigen Verschmut-
zungen beim Waschen gefördert. In vielen Fällen ist es
zweckmäßig, Schaumregulatoren zuzusetzen; meistens muß
die Schaumentwicklung gedämpft werden. Geeignete Schaum-
dämpfungsmittel sind beispielsweise die als Schauminhibi-
toren bekannten Silikonöle.

15

Als Aktivator für Perverbindungen sind N-Acyl- und
O-Acylverbindungen geeignet. Besonders bewährt haben sich
Acetylverbindungen. Beispiele hierfür sind Tetraacetyl-
glykoluril oder Pentaacetylglucose oder insbesondere Te-
20 traacetylthyldiamin. In Verbindung mit Perverbindungen
der gebräuchlichen Vollwaschmittel, insbesondere mit dem
üblicherweise verwendeten Perborat, führen die genannten
Bleichaktivatoren zu einer verbesserten Entfernung
bleichbarer Textilverschmutzungen.

25

...

30

Geeignete stickstoffhaltige Verbindungen sind beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise Alkylgruppen mit 10 bis 16 und insbesondere etwa 14 Kohlenstoffatomen. Im übrigen enthalten die geeigneten quartären Ammoniumverbindungen 3 gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei diesen kurzen Alkylgruppen um Methylgruppen. Eine besonders gut geeignete und daher 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. Anstelle oder gemeinsam mit der quartären Ammoniumverbindung und dem Fettaminderivat kann auch eine Verbindung der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$ eingesetzt werden. Bevorzugt ist eine Verbindung, in der R ein Kokosalkylrest ist.

Falls erforderlich, kann der Waschzusatz zur Komplexierung eventuell störender Schwermetallionen geringe Mengen an Chelatbildnern enthalten. Besonders bewährt haben sich hierfür wasserlösliche Salze von Alkanpolyphosphonsäuren aus der Gruppe der Phosphonoalkanpolycarbonsäuren und der amino- und hydroxysubstituierten Alkanpolyphosphonsäuren, insbesondere die Alkalisalze der Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Dimethylenaminomethandiphosphonsäuren, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure und insbesondere das Hexanatriumsalz der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure.

...

- Der erfindungsgemäße Waschzusatz enthält gegebenenfalls ein Antigelmittel für das nichtionische Tensid. Ein derartiges Antigelmittel muß imstande sein, das bekannte Gellieren des nichtionischen Tensids bei Kontakt mit Wasser zu verhindern. Geeignete Antigelmittel sind vorzugsweise mehrwertige Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit dem nichtionischen Tensid innig vermischt werden. Die antigellierende Wirkung des mehrwertigen Alkohols kann noch verstärkt werden, wenn man statt des mehrwertigen Alkohols allein ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C_{10} - bis C_{20} -Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol einsetzt. Als Antigelmittel verwendbare mehrwertige Alkohole sind beispielsweise 1,2-Propylenglykol, Ethylenglykol oder Glycerin oder Mischungen der genannten Alkohole. Ein Beispiel für ein besonders geeignetes Fettalkoholethoxylat, das im Gemisch mit dem mehrwertigen Alkohol zur Verstärkung der Antigellierwirkung verwendet werden kann, ist Talgalkoholethoxylat mit 2 Mol Ethylenoxid; aber auch C_{12} - bis C_{14} -Fettalkoholethoxylat mit 3 Mol Ethylenoxid, das ca. 70 % C_{12} -Fettalkoholethoxylat enthält, ist als Antigelmittel geeignet. Wird ausschließlich ein mehrwertiger Alkohol als Antigelmittel eingesetzt, erhält man eine gute Antigellierwirkung, wenn das Gewichtsverhältnis von nichtionischem 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 antigellierende Wirkung des Antigelmittels kann noch gesteigert werden, wenn man zu den bisher beschriebenen Antigelmitteln zusätzlich in Wasser leicht lös-

...

liche Verbindungen, insbesondere Natriumchlorid, Natriumacetat, Magnesiumchlorid, Harnstoff oder auch Zucker verwendet. Durch den Zusatz an Antigelmittel wird nicht nur die problemlose Auflösung des nichtionischen Tensids, sondern auch des wasserlöslichen Polymeren, in den die Wirkstoffe eingebettet sind, gewährleistet. Das Wirkstoffgemisch kann zusätzlich als Hilfsmittel Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthalten.

10 Als Material, in das die Wirkstoffe erfindungsgemäß eingebettet sind, ist vorzugsweise in kaltem Wasser leichtlöslicher Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und 90 %, vorzugsweise zwischen 78 und 88 %, 15 geeignet; besonders gute Resultate erhält man mit Polyvinylalkohol, der außer durch diesen Verseifungsgrad zusätzlich durch einen Polymerisationsgrad von 225 bis 2250, insbesondere von 500 bis 1000 charakterisiert ist. Dem entspricht ein Molekulargewicht von ca. 10 000 bis 20 100 000, insbesondere von ca. 10 000 bis 50 000. Mit einem derartigen Polyvinylalkohol ist die rasche Auflösung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes während des Waschgangs in automatischen Waschmaschinen auch dann gewährleistet, wenn die Wäsche mit verhältnismäßig wenig 25 Waschlauge gewaschen wird. Aber auch andere wasserlösliche filmbildende Polymere als Polyvinylalkohol sind geeignet als Träger für die waschkraftsteigernde Wirkstoff-Kombination. Entscheidend für ihre Eignung ist, daß daraus hergestellte Folien sich in kaltem Wasser und in 30 kalten Waschlauge unter den Bedingungen des Waschens in automatischen Waschmaschinen innerhalb von höchstens 15 Minuten vollständig auflösen. In vielen Fällen ist ein Gemisch aus mehreren verschiedenen wasserlöslichen Polymeren besser löslich als jedes der das Gemisch bildenden 35 Polymeren für sich.

...

Um dem erfindungsgemäßen Waschzusatz eine gewisse Weichheit zu verleihen, ist es zweckmäßig, dem bevorzugten Polyvinylalkohol Weichmacher zuzusetzen. Als solche kommen mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Glycerin und/oder Polyethylenglykol in Betracht. Falls die Folien nach dem Trocknen elastisch und oberflächlich rauh sein sollen, wodurch sie von den Wäschestücken leicht beim Umwälzen in der Waschmaschine mitgenommen werden, setzt man ihnen bis zu je 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polyvinylalkohol, Methylcellulose und/oder Cellulosefasern zu.

Ein besonders wirksamer und daher bevorzugter erfindungsgemäßer Waschzusatz enthält eine Kombination aus wenigstens einem nichtionischen Tensid zusammen mit einem Antigelmittel, wenigstens einem Aktivator für Perverbindungen, wenigstens einer stickstoffhaltigen Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe und einem wasserlöslichen Salz einer Alkanpolyphosphonsäure.

Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Waschzusatzes ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirk- und Hilfsstoffe, d. h. das nichtionische Tensid, den Aktivator für die Perverbindung, die stickstoffhaltige Verbindung, das Antigelmittel, in Was-

ser leichtlösliche Natriumsalze oder Zucker, Addukte von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, das wasserlösliche Salz einer Alkanpolyphosphonsäure sowie gegebenenfalls Wasser bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 40 bis 60 °C, mit einem wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren, dem man die eventuell zuzusetzenden Hilfsstoffe, d. h. gegebenenfalls den mehrwertigen Alkohol sowie gegebenenfalls Methylcellulose und/oder Cellulosefasern zusetzt, vermischt, wobei man ein Gewichtsverhältnis von (Wirkstoffe + Hilfsstoffe) zu (Polymere) von 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 3,0 : 1 einstellt. Dieses wasserhaltige Gemisch aller Komponenten des Waschzusatzes bildet eine hochviskose, klebrige Masse; sie wird zu Folien verformt, die so dick sind, daß sie nach dem Trocknen bei 60 bis 80 °C auf einen Restwassergehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie wirkstoff- und hilfsstoffhaltige Folie, gegebenenfalls nach Auswalzen, 0,4 bis 1,5 mm dick sind. Diese Dicke gewährleistet einerseits eine ausreichende mechanische Stabilität, andererseits eine genügende Auflösbarkeit bei der Anwendung des Waschzusatzes in der Waschmaschine. Die Verformung zu Folien erfolgt unter Wasserverdampfung, beispielsweise auf einem vorgeheizten Walzenstuhl. Nach Erreichen des Restwassergehaltes und Abkühlen der Walzen auf ca. 35 bis 40 °C kann die elastische Folie abgezogen und gegebenenfalls auf die genannte Dicke ausgewalzt werden.

Die Folienbildung kann aber auch durch Extrusion aus einer Düse mit nachfolgender Kalandrierung und Trocknung erfolgen.

...

Andere Arten erfindungsgemäßer Waschzusätze erhält man, indem man beispielsweise die Wirkstoff-Kombination auf eine Folie aus wasserlöslichen Polymeren aufträgt und die Wirkstoffe mit einer weiteren wasserlöslichen Folie so

5 bedeckt, daß die Wirkstoff-Kombination fest zwischen den Folien verankert ist und erst beim Auflösen freigesetzt wird. Zu diesem Zweck verbindet man, d. h. zum Beispiel verklebt oder verschweißt man die beiden Folien an den Rändern oder flächig miteinander.

10

Vor der Verwendung wird die Folie in Stücke von einer Größe geschnitten oder gestanzt, die eine für die Steigerung der Waschleistung von handelsüblichen Waschmitteln bei der Wäsche ausreichende Menge an Wirkstoffen enthalten;

15 dies sind etwa 10 bis 50 g für Haushaltswaschmaschinen. Die Wirkstoffe sind in dem erfindungsgemäßen Waschzusatz vorzugsweise in folgendem Gewichtsverhältnis enthalten:

20 2 bis 30 Gew.-Teile nichtionisches Tensid,
2 bis 30 Gew.-Teile Aktivator für Perverbindungen,
0,5 bis 10 Gew.-Teile stickstoffhaltige Verbindung,
0 bis 5 Gew.-Teile Chelatbildner.

25 Hinzu kommen 2 bis 50 Gew.-Teile Antigelmittel für das nichtionische Tensid.

30

...

BeispieleBeispiel 1

In einem heizbaren Rührwerk wurden 90 g Wasser, 39 g Polyvinyl-
alkohol (Molekulargewicht ca. 15 000, Verseifungsgrad 83 %) und 39 g
5 Polyvinylalkohol (durch Copolymerisation innerlich weichgemacht; Mole-
kulargewicht ca. 22 000, Verseifungsgrad 86 %) bei 100 °C gelöst.
Hierzu gab man 20 g Glycerin, 4 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht
4 000), 4 g Methylcellulose und 4 g Cellulosefasern, Länge max. 1 mm
(= Mischung A).

10

In einem weiteren Mischaggregat wurden 97 g Tetraacetylenhildiamin,
104 g C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid, 37 g Tetradecyltrimethyl-
ammoniumbromid, 12 g einer 50-gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung
des Hexanatriumsalzes der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure,
15 37 g 1,2-Propylenglykol, 37 g Glycerin, 11 g Oleyl-/Cetylalkohol +
2 Mol Ethylenoxid und 6 g Polydimethylsiloxan bei 50 °C zu einer
Paste vermischt (= Mischung B).

In einem Zick-Zack-Kneter wurden dann Mischung A und Mischung B bei
20 40 °C 20 Minuten lang homogenisiert (= Mischung C). Mischung C wurde
auf einen auf 70 °C erhitzten Walzenstuhl gegeben, dessen Walzen-
spalt auf 0,7 mm eingestellt war. Nach 3-minütiger Behandlung auf
dem Walzenstuhl betrug der Rest-Wassergehalt 6 Gew.-%. Der Walzenstuhl
wurde auf 40 °C abgekühlt und eine 0,7 mm dicke Folie von der Walze
25 abgezogen. Die Folie wurde in Stücke von 25 x 16 cm Größe zer-
schnitten. Diese Stücke enthielten eine für die gewünschte Verbesse-
rung der Waschwirkung ausreichende Menge an Wirkstoffen: Wenn die
Folien-Stücke der Waschflotte einer automatischen Haushaltswasch-
maschine zusätzlich zu der für eine Wäschefüllung vorgeschriebenen
30 Menge Waschmittel hinzugegeben wurden, erhielt man eine bessere
Waschleistung als ohne den Zusatz des erfindungsgemäßen Waschzusatzes.

...

Beispiel 2

In einem beheizbaren Rührgefäß wurden 515 g Polyvinylalkohol-Granulat (Molekulargewicht ca. 15 000, Verseifungsgrad 83 %) und 515 g eines innerlich weichgemachten Polyvinylalkohol-Granulates in
5 1 195 g entionisiertem, kaltem Wasser und 375 g Glycerin suspendiert und durch Aufheizen der Mischung auf 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 619 g C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid, 330 g 1,2-Propylenglykol, 61,7 g Oleyl-/Cetylalkohol + 2 Mol Ethylenoxid, 35,2 g Polydimethylsiloxan, 146 g einer 50-gewichts-
10 prozentigen wäßrigen Lösung des Hexanatriumsalzes der Ethylendiaminotetramethylenphosphonsäure sowie je 53 g Polyethylenglykol (Molekulargewicht 4 000), Methylcellulose und Cellulosefasern (Länge bis 1 mm) gegeben. Die Lösung kühlte sich dabei auf etwa 60 °C ab. In dieser warmen Masse wurden 222 g Tetradecyltrimethylammoniumbromid,
15 575 g Tetraacetythyldiamin, 222 g hochdisperse Fällungs-Kieselsäure, 35 g Natriumchlorid sowie 0,09 g eines blauen Farbstoffes suspendiert.

Die so hergestellte Masse hatte eine Viskosität von 9 650 mPa·s
20 (Brookfield-Viskosimeter, 60 °C). Die Mischung wurde auf einen auf 70 °C vorgewärmten Walzenstuhl gegeben, auf dem das Wasser bis auf einen Restanteil von 7 Gew.-% ausgedampft wurde. Dabei bildete sich innerhalb von 3 Minuten eine Folie, deren Dicke über dem Walzenspalt auf 0,8 mm eingestellt wurde. Die Folie wurde nach Kühlung des Walzen-
25 stuhles auf 40 °C abgezogen und in 24 x 15 cm große Stücke zerschnitten, die die für die gewünschte Verbesserung der Waschwirkung ausreichende Wirkstoffmenge enthielten.

Die so hergestellten Folien lösten sich innerhalb von 15 Minuten
30 in einem Miele-Haushalts-Waschautomaten mit 30 °C-Waschprogramm rückstandslos auf. Die damit gewaschene angeschmutzte Wäsche war trotz 2/3-Solldosierung eines Einfach-Waschmittels deutlich sauberer als ohne Zusatz des erfindungsgemäßen Waschkraftverstärkers.

...

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 2 wurde eine erfindungsgemäße Wirkstoff-
folie dadurch hergestellt, daß das Polyvinylalkohol-Granulat in
500 ml Wasser suspendiert wurde und die Wärmezufuhr beim Lösevor-
5 gang durch Direktdampf-Einleitung erfolgte. Durch Kondensation des
Dampfes wurde eine 40-gewichtsprozentige wäßrige glycerinhaltige
Polyvinylalkohol-Lösung hergestellt, die wie in Beispiel 2 mit den
übrigen Wirk- und Hilfsstoffen vermischt wurde.

10 Beispiel 4

Eine nach der in Beispiel 2 beschriebenen Rezeptur hergestellte Wirk-
stoffmasse wurde mit einem Handrakel auf eine Metallplatte zu einem
0,9 mm dicken Film ausgerakelt. Dieser Film wurde in einem Umluft-
trockenschrank 60 Minuten bei 80 °C getrocknet. Es bildete sich
15 eine Folie, die in ihren löse- und waschverstärkenden Eigenschaften
der ausgewalzten Folie von Beispiel 2 entsprach.

Beispiel 5

Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Rezeptur wurden 200 kg einer
20 Wirkstoffmasse hergestellt, die 23 % Wasser enthielt. Diese wurde
mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers (Typ Filmtruder HS, Firma
Luwa) bei 50 mbar und 1 bar-Dampfheizung auf einen Restwassergehalt
von 6 Gew.-% konzentriert. Die so erhaltene schnittfeste Masse
wurde bei 70 °C über eine Breitschlitzdüse in ein Walzwerk extrudiert
25 (Roller Head Anlage, Fa. Berstorff) und zu einer 0,9 mm dicken Folie
verarbeitet, die die im Beispiel 2 beschriebenen anwendungstech-
nischen Eigenschaften hat.

...

Beispiel 6

Nach dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren wurde eine Wirkstoff-
folie hergestellt, die statt Natriumchlorid 35 g Harnstoff enthielt.
Die Folie hatte die gleichen elastischen und anwendungstechnischen

5 Eigenschaften wie die im Beispiel 2 beschriebene.

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Waschzusatz, umfassend ein Gemisch aus Waschmittelbe-
standteilen und gegebenenfalls Hilfsstoffen, einge-
bettet in organische, flexible, filmbildende, wasser-
lösliche Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß das
Gemisch wenigstens zwei der folgenden Wirkstoffe
a) wenigstens ein nichtionisches Tensid gegebenenfalls
zusammen mit einem Antigelmittel,
b) wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen,
c) wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus
der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem lang-
kettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20
Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1
bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1
bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fett-
amins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenyl-
rest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen
der Formel $R-NH-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Al-
kyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffato-
men, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeu-
tet, umfassenden Gruppe,
enthält und der Waschzusatz in kaltem Wasser und in
kalten Waschlaugen leicht löslich ist.
2. Waschzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß er als nichtionisches Tensid ein Fettalkohol- oder
insbesondere Oxoalkoholethoxylat mit 12 bis 18, vor-
zugsweise 14 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10,
vorzugsweise 6 bis 8 und insbesondere etwa 7 Mol Ethy-
lenoxid pro Mol Alkohol und gegebenenfalls ein
Schaumdämpfungsmittel enthält.

...

3. Waschzusatz nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er als Aktivator für Perverbindungen N-Acyl- oder O-Acylverbindungen, vorzugsweise Tetraacetylethylendiamin enthält.

5

4. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er 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.

10

5. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als Antigelmittel einen mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

15

6. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er als Antigelmittel ein Gemisch aus einem mehrwertigen Alkohol und Kondensationsprodukten von C₁₀- bis C₂₀-Fettalkoholen mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthält.

20

7. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem Tensid zu mehrwertigem Alkohol im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2 liegt.

25

30

...

8. Waschzusatz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid
zu mehrwertigem Alkohol zu Fettalkoholethoxylat-
Addukt im Bereich von (7 bis 12) zu (5 bis 16) zu
5 (0,5 bis 4) liegt.
9. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß er zusätzlich in Wasser leicht
lösliche Verbindungen, vorzugsweise aus der Natrium-
10 chlorid, Natriumacetat, Magnesiumchlorid, Harnstoff
und Zucker umfassenden Gruppe enthält.
10. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß er zusätzlich Addukte von 15 bis
15 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol enthält.
11. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein wasserlösliches
Salz einer Alkanpolyphosphonsäure enthält.
20
12. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß das filmbildende Polymere Polyvi-
nylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und
90 %, vorzugsweise zwischen 78 und 88 % ist.
25
13. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol ein Moleku-
largewicht von 10 000 bis 100 000, vorzugsweise von
10 000 bis 50 000 hat.
- 30 14. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol mehrwertige
Alkohole, vorzugsweise Glycerin und/oder Polyethylen-
glykol enthält.

15. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylalkohol bis zu je 15 Gew.-%, bezogen auf den Polyvinylalkohol, Cellulosefasern und/oder Methylcellulose enthält.

5

16. Waschzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Waschmittelbestandteilen wenigstens ein nichtionisches Tensid in Kombination mit einem Antigelmittel, wenigstens einen Aktivator für Perverbindungen und wenigstens eine stickstoffhaltige Verbindung aus der quartäre Ammoniumverbindungen mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im übrigen Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Anlagerungsprodukte von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines primären Fettamins mit einem langkettigen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, Verbindungen der Formel $R-NN-CH_2-CH_2-COONa$, in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, umfassenden Gruppe und ein wasserlösliches Salz einer Alkanpolyphosphonsäure enthält.

10

15

20

17. Verfahren zur Herstellung eines Waschzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirk- und Hilfsstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 11, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, bei erhöhter Temperatur mit einem wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren und den Hilfsstoffen nach den An-

30

...

35

sprüchen 14 und 15 in einem Verhältnis (Wirkstoff + Hilfsstoffe) zu (Polymere) von 1 : 10 bis 5 : 1, vorzugsweise von 1,5 : 1 bis 3,0 : 1 vermischt und das Gemisch zu Folien formt, die so dick sind, daß sie nach
5 dem anschließenden Trocknen bei 60 bis 80 °C auf einen Wassergehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie, wirkstoff- und hilfsstoffhaltige Folie, gegebenenfalls unter Auswalzen, eine Dicke von 0,4 bis 1,5 mm aufweisen.