(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 253 151**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87108777.1**

(22) Anmeldetag: **19.06.87**

(51) Int. Cl.⁴: **C 11 D 1/72**

(30) Priorität: **27.06.86 DE 3621536**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **20.01.88**
Patentblatt 88/3

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

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

(72) Erfinder: **Schulz, Paul, Dr., Auf dem Scheidt 35,**
D-5600 Wuppertal 1 (DE)
Erfinder: **Schwadtke, Karl, Taubenweg 25,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Smulders, Eduard Dr., Menzelweg 15,**
D-4010 Hilden (DE)

(54) Flüssiges Waschmittel und Verfahren zur seiner Herstellung.

(57) Das flüssige Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden und teilchenförmigen Gerüststoffen enthält eine Tensid-Flüssigkomponente aus Anlagerungsprodukten von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 10 bis 12 C-Atomen, Aniontensiden und niedermolekularem Polyethylenglykol. Die Tensid-Flüssigkomponente macht mindestens 20 Gew.-% des gesamten Waschmittels aus. Das Verhältnis von Fettalkohol-Ethoxylat zu Aniontensid liegt im Bereich 1:1 bis 2:1. Das Waschmittel hat eine Dichte zwischen 1,4 und 1,8 und ist praktisch wasser- und gasfrei.

EP 0 253 151 A2

0 253 151

Henkel KGaA
25. Juni 1986
Dr.Ms/et

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

D 7570 EP

"Flüssiges Waschmittel und Verfahren zur seiner Herstellung"

Der Einsatz nichtionischer Tenside in Waschmitteln dient vor allem der verbesserten Auswaschbarkeit öliger und fettiger Verschmutzungen. In rieselfähigen Waschmitteln ist aber die Menge der in der Regel flüssigen nichtionischen Tenside durch die Aufnahmefähigkeit der festen Waschmittelbestandteile an flüssigen Bestandteilen begrenzt. Meistens verschlechtert sich die Rieselfähigkeit der Waschmittel, wenn man eine an sich wünschenswerte Menge nichtionischer flüssiger Tenside verwenden möchte. Außerdem lassen sich die nichtionischen Tenside schlecht nach der in großem Umfang zur Waschmittelherstellung verwendeten Heißsprüh-Methode verarbeiten. Waschmittel mit einem hohen Gehalt an nichtionischen Tensiden können dagegen problemlos als flüssige bis pastöse Waschmittel - im Rahmen dieser Erfindung als flüssige Waschmittel bezeichnet - hergestellt werden.

Üblicherweise enthalten Waschmittel Gerüststoffe, die beim Waschen auf vielfältige Weise die Waschleistung unterstützen. In ihrer üblichen Einsatzform sind Gerüststoffe Pulver bzw. Granulate, die in flüssigen Systemen bei längerer Lagerung zum Absetzen neigen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, werden die Feststoffe nach der Lehre der DE-OS 28 25 218 vollständig auf sehr geringe Teilchengrößen (unter 10 Mikron) vermahlen. Aus der EP-PS 34 387 ist bekannt, derartigen Waschmitteln zur Verringerung des Absetzens von Feststoffen Tone mit Ketten-Struktur zuzusetzen. In der EP-OS 158 464 sind flüssige Waschmittel beschrieben, deren Feststoffe eine Teilchengröße von über

. . .

10 Mikron haben und deren nichtionische Tenside einen "pour point" von weniger als etwa 24 °C haben. Die bekannten flüssigen Waschmittel haben aber den Nachteil, daß sie hinsichtlich der Waschleistung inerte Bestandteile (Ballastkomponenten) enthalten oder daß ihre Viskosität beim Lagern instabil ist, was im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Lösegeschwindigkeit unter Waschbedingungen führt. Außerdem ist die Langzeit-Sedimentationsstabilität der meisten Produkte unbefriedigend. Ein weiterer Nachteil der bisher beschriebenen flüssigen Waschmittel ist die mangelhafte Lagerstabilität chemisch empfindlicher Komponenten, wie z. B. Perborat, Bleichaktivator und der eingesetzten Enzyme. Der mehr oder minder ausgeprägte Abbau dieser Komponenten führt zu einem signifikanten Verlust an Waschleistung und verursacht das bekannte "Gasen" mancher flüssiger Waschmittel u. a. in luftdicht verschlossenen Gebinden, z. B. in Portionspackungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein flüssiges Waschmittel auf Basis nichtionischer Tenside und Gerüststoffe bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten flüssigen Waschmittel nicht aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem Waschmittel, das eine Tensid-Flüssigkomponente aus

a) Anlagerungsprodukten von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen,

b) Aniontensiden vom Typ der Sulfate, Sulfonate und Seife,

c) Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von etwa 200 bis 600,

enthält, mit der Maßgabe, daß die Menge der Bestandteile a) + b) + c) größer als 20 Gewichtsprozent, insbesondere 20 bis 50

. . .

Gewichtsprozent des gesamten Waschmittels ist, und daß das Verhältnis von a) : b) im Bereich von 1 : 1 bis 2 : 1 liegt, daß das Waschmittel eine Dichte von 1,4 bis 1,8 hat und praktisch wasserfrei und gasfrei ist.

Der Fettalkohol der Komponente a) kann geradlinig oder verzweigt sein, er kann eine gerade oder ungerade Anzahl von C-Atomen enthalten und sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein. Außer Fettalkoholen, die sich von in der Natur vorkommenden Fettsäuren ableiten, kommen vor allem verzweigte Alkohole in Frage, insbesondere Oxoalkohole. Der Ausdruck "praktisch wasserfrei" bedeutet, daß das Waschmittel höchstens 5 Gewichtsprozent nichtgebundenes Wasser enthält, darüber hinaus kann das Waschmittel zusätzlich gebundenes Wasser, d. h. z. B. Wasser in Form von Kristallwasser in anorganischen Salzen oder Wasser, das adsorptiv gebunden ist und erst durch stärkeres Erhitzen auf beispielsweise über 400 °C entfernt werden kann oder Wasser, das Bestandteil der für das erfindungsgemäße Waschmittel verwendeten Rohstoffen ist, enthalten.

Der Ausdruck "praktisch gasfrei" bedeutet, daß das Waschmittel höchstens 5, vorzugsweise weniger als 3 Volumenprozent bei Raumtemperatur gasförmige Bestandteile enthält. Praktisch gasfreie, flüssige Waschmittel im Rahmen dieser Erfindung weisen ein auch bei längerer Lagerung kaum verändertes Viskositätsverhalten auf und gestatten die Einstellung einer bestimmten, gewünschten Viskosität innerhalb weiter Grenzen leichter als Waschmittel mit einem höheren Gasgehalt. Sie besitzen eine hohe, gleichbleibende Dichte und stellen die kompakteste Anbietungsform für die betreffende Rezeptur dar. Der niedrige Gasgehalt fördert demnach die Herstellung von stabilen, fließ- und pumpfähigen Waschmitteln. Dadurch wird auch die Lösegeschwindigkeit der Waschmittel in der Waschflotte verbessert.

. . .

Als geeignete Aniontenside vom Typ der Sulfate und Sulfonate kommen Alkylbenzolsulfonate mit einem C_9- bis C_{15}-Alkylrest, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren, z. B. die alpha-sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen und die sekundären Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Geeignete Seifen sind im Rahmen dieser Erfindung die Alkalimetallsalze von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen. Zur Schaumdämpfung werden Seifen mit einer höheren Anzahl an C-Atomen, insbesondere mit 14 bis 24 C-Atomen eingesetzt. Seifen der gesättigten C_{20}-C_{24}-Fettsäuren eignen sich besonders als Schaumdämpfer für Waschmittel auf Basis von Natriumtriphosphat als Builder, während in überwiegend Zeolith enthaltenden Waschmitteln bereits C_{14}-C_{18}-Seifen gute Schauminhibierung zeigen, insbesondere bei niederen Waschtemperaturen.

. . .

Teilchenförmige Gerüststoffe sind organische und anorganische Substanzen, vorzugsweise alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die nicht nur Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen, sondern möglichst auch mit den Tensiden eine synergistische Steigerung der Waschkraft bewirken und ein Schmutztragevermögen besitzen. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, immer noch von besonderer Bedeutung. Neben diesen Phosphaten können organische Komplexbildner für Calciumionen und Schwermetallionen vorhanden sein. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren, wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenpentaphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die N- und P-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind niedermolekulare Verbindungen, wie z.B. Citronensäure, 2,2'-Oxydibernsteinsäure oder Carboxymethyloxybernsteinsäure. Geeignete polymere Polycarbonsäuren haben ein Molgewicht von 350 bis etwa 1 500 000 in Form der wasserlöslichen Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molgewicht im Bereich von 500 bis 175 000, und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Dazu gehören Verbindungen wie z.B. Polyacrylsäure, Poly-alpha-

. . .

hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Vinylmethylether. Weiterhin brauchbar sind auch die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure.

Als in Wasser unlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der deutschen Patentanmeldung DE 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmitteln näher beschriebenen feinteiligen synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate von Zeolith-A-Typ. Die kationenaustauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, fein kristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 micron auf und bestehen vorzugsweise zu wenistens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 micron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Brauchbar ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus Zeolith NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nichtkomplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis Na_2O : SiO_2 wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar.

Weitere Gerüstsubstanzen, die wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften meist in flüssigen Mitteln eingesetzt werden, sind die Salze der nicht kapillaraktiven, 2 bis 9 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoesäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure

. . .

oder Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

Waschmittel, die hinsichtlich ihres Reinigungsvermögens ihres Schaumverhaltens und ihrer Wasserlöslichkeit besonders günstige Eigenschaften aufweisen, enthalten als Komponente b) ein Sulfonat zusammen mit Seife. Bei der Seife handelt es sich insbesondere um solche Alkalisalze von Fettsäuren, die schaumdämpfende Eigenschaften aufweisen, d.h., von Fettsäuren mit 18 bis 24 C-Atomen. Hinsichtlich ihrer Reinigungswirkung und ihres Viskositätsverhaltens besonders wertvolle Waschmittel enthalten als Komponente a) nichtionische Tenside, die Anlagerungsprodukte von 3 bis 5 Mol Ethylenoxid an ein Mol Fettalkohol darstellen. Anlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und insbesondere Gemische von Anlagerungsprodukten an Fettalkohole mit unterschiedlichem Kettenlängenbereich verleihen den Waschmitteln besonders wertvolle Eigenschaften. Hinsichtlich ihres Einflusses auf das Viskositätsverhalten und die Lösegeschwindkeit der erfindungsgemäßen Waschmittel besonders interessante Verbindungen der Komponente c) sind Polyethylenglykole mit einem Molgewicht von etwa 300 bis 400, d.h. Verbindungen mit etwa 7 bis etwa 9 Ethoxy-Einheiten im Molekül. Diese hydrotrop wirkenden Flüssigphasenzusätze können, wie üblich, terminale Hydroxylgruppen tragen oder sie können, z. B. mit Methylresten, endgruppenverschlossen sein.

Für die erfindungsgemäßen Waschmittel ist das Verhältnis der Komponenten a), b) und c) zueinander besonders wichtig. Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung Waschmittel, die die Komponente a) in einem Verhältnis zu Komponente b) von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 enthält und die Komponente c) in einer Menge von 2 bis 10 Gewichtsprozent enthalten. Besonders leistungsfähige erfindungsgemäße Waschmittel enthalten die Komponenten a), b) und c) in einer Menge von 25 bis 40 Gewichtsprozent.

. . .

Ein weiteres Merkmal von erfindungsgemäßen Waschmitteln mit besonders wertvollen Eigenschaften besteht darin, daß die Waschmittel zwei Typen von teilchenförmigen Bestandteilen, und zwar einen ersten, feinverteilten Anteil mit einer Teilchengröße im Bereich von Staubfeinheit bis 30 Mikron und einen zweiten, gröberen Anteil mit einer Teilchengröße im Bereich von 200 bis 2000 Mikron enthalten. "Staubfeinheit" steht für Teilchen mit einer Größe von mehr als 0,01 Mikron, insbesondere mit einer Teilchengröße von über 0,1 Mikron. Teilchen mit einer Größe im Bereich von 200 bis 2000 Mikron sind vor allem Granulate. In dieser Form werden bestimmte Waschmittelbestandteile den flüssigen Waschmitteln hinzugefügt. Dabei handelt es sich um Waschmittelbestanteile, die entweder aus Handhabungsgründen, vor allem aber um ihre Wechselwirkung mit anderen Waschmittelbestandteilen zu verhindern, in Granulatform vorliegen. Hierzu zählen beispielsweise vergrauungsverhütende Stoffe, optische Aufheller, Enzyme, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren.

Geeignete Vergrauungsverhüter sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Geeignet sind ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie bacillus substilis, bacillus licheniformis und streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Um die Enzyme gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen, sind diese in der Regel in Hüllsubstanzen eingebettet.

Als Bleichkomponente kommen die üblicherweise in Wasch- und Bleichmittel verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählt bevorzugt Natriumperborat, das

. . .

als Monohydrat oder insbesondere als Tetrahydrat eingesetzt wird. Ferner kommen die Perhydrate des Natriumcarbonats (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes in Betracht. Diese Perhydrate kommen bevorzugt zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz. Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat in Verbindung mit Bleichaktivatoren als Bleichkomponente in Frage. Zu den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolurile, wie Tetraacetylglykoluril. Weitere Beispiele sind Na-Cyanamid, N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoylphenolsulfonat, insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat. Auch die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung von Wechselwirkungen mit Perverbindungen oder anderen Substanzen, z.B. mit Enzymen, mit Hüllsubstanzen überzogen sein. In Form von Granulaten oder mit Hüllsubstanzen überzogenen Granulaten eingesetzte derartige Waschmittelbestanteile führen zu Produkten mit besonders wertvollen Eigenschaften. Durch die besondere Zusammensetzung der Waschmittel und durch die Anwesenheit von teilchenförmigen Bestandteilen mit zwei verschiedenen Teilchengrößen-Bereichen, erhält man Waschmittel mit besonders hoher Viskositätsstabilität und Sedimentationsstabilität. Die erfindungsgemäßen Mittel mit einer Viskosität im Bereich von 10 000 bis 1 000 000 mPas, gemessen mit einem Brookfield-RVT-Viskosimeter unter

. . .

Verwendung von Spindel 6 bei 1 bis 10 Umdrehungen pro Minute und 20 °C, sind besonders bevorzugte Waschmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Waschmittels der vorbeschriebenen Zusammensetzung und Eigenschaften. Bei der Herstellung mischt man die flüssigen Bestandteile des Waschmittels und diejenigen teilchenförmigen Bestandteile, die auch nach einer Zerkleinerung nicht in chemische Wechselwirkung miteinander und mit dem flüssigen Bestandteilen treten, in einer ersten Mischstufe innig miteinander und unterzieht die so erhaltene Suspension einer Naßvermahlung, so daß der mittlere Korndurchmesser dieser festen Bestandteile in der so erhaltenen Suspension nach dem Vermahlen höchstens 30 Mikron beträgt, worauf man die Suspension entgast. In einem zweiten Prozeßschritt entgast man unter Kornerhaltung die übrigen teilchenförmigen Bestandteile mit einer Teilchengröße zwischen 200 und 2000 Mikron im Vakuum, vermischt dieses entgaste Feststoffgemisch mit der gemahlenen Suspension der ersten Mischstufe in einer zweiten Mischstufe unter erneutem Entgasen, und fügt zu dieser Mischung gegebenenfalls im Vakuum weitere Hilfsmittel wie Duftstoffe, Farbstoffe oder hydrotrope Verbindungen oder sonstige Verbindungen zur Einstellung der gewünschten Viskosität hinzu. Durch die Entgasung von Flüssig- und Festkomponenten wird bewirkt, daß die flüssigen erfindungsgemäßen Waschmittel praktisch gasfrei sind, was sich in einem besonders stabilen Viskositätsverhalten der Waschmittel auswirkt. Es wird angenommen, daß durch diese besondere Verfahrensweise die nach der Naßvermahlung erhaltene Suspension mit feinvermahlenem Feststoffen in die Poren der groben Feststoffe als Ganzes eindringen und dadurch die Viskositätsstabilität des flüssigen Waschmittels bewirkt wird. Daher sollte der mittlere Korndurchmesser der Feststoffe der feinvermahlenen Suspension ungefähr in der Größenordnung der

. . .

mittleren Porengröße der unter Kornerhaltung eingearbeiteten grobteiligen festen Rezepturbestandteile oder darunter liegen.

Einen besonderen Handhabungsvorteil erhält man, wenn man die Waschmittel in Beuteln aus einer wasserlöslichen Folie portionsweise abpackt. Als Anbietungsform besonders bevorzugt sind Waschmittel, die in Beuteln aus Folie auf Basis von Polyvinylalkohol enthalten sind. Für die Handhabung in Haushaltswaschmitteln ist es ein besonderer Vorteil, wenn die Beutel soviel der erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten, daß sie zum Waschen der Wäschemenge einer Waschmaschienfüllung ausreichen. Geeignete Folien sind beispielsweise Polyvinylalkoholfolien mit einer Foliendicke von 65 Mikron, die durch Heiß- oder Naßversiegelung zu geschlossenen, das Waschmittel enthaltenden Beuteln geformt werden.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Rührbehälter wurden 25,2 kg $C_{12/18}$-Fettalkohol + 5 Mol Ethylenoxid, 100,8 kg $C_{12/14}$-Fettalkohol + 3 Mol Ethylenoxid, 120,0 kg Alkylbenzolsulfonat-Pulver, 75,0 kg Polyethylenglykol Molgewicht 400, 326,5 kg Natriumtripolyphosphat, 50,0 kg pulverförmiges Natronwasserglas mit einem SiO_2 : Na_2O-Verhältnis von 2,0 und einem Restwassergehalt von ca. 20 Gew.-%, 5,0 kg eines 3 : 7-Gemisches von Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, miteinander vermischt. Anschließend wurde dieses Gemisch in einer SZEGO-Mühle naßvermahlen (mittlere Korngröße ca. 17 Mikron) und in einem Rührkessel mit Ankerrührung und Teflonabstreifern nach Zugabe von 3,0 kg Silikonentschäumer durch Anlegen eines Vakuums von 20 mbar bis auf einen Restgasgehalt von 2 Vol.-% entgast.

In einen evakuierbaren Kessel wurden 8,0 kg granulierte und umhüllte Alkalase, 250,0 kg Natriumperborat-Tetrahydrat (mittlere Teilchengröße ca. 1500 micron, Porengröße 10 bis 40 micron, gemessen mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie) und 30,0 kg Seife auf Basis von C_{16}- bis C_{22}-Fettsäuren eingewogen und entgast. Der Inhalt dieses Kessels wurde dann unter Vakuum (20 mbar) in einen ebenfalls evakuierten Mischkessel eingerührt. Abschließend werden zugegeben 3,0 kg optische Aufheller, 0,5 kg Farbstoff und 3,0 kg Duftstoff. Man erhielt ein Waschmittel mit einer Viskosität von 132 000 mPas. Der pH-Wert einer 1 %igen Lösung dieses Mittels in Wasser betrug bei 20 °C 10,5.

Je 75g dieses Waschmittels wurden in Beutel aus einer in borathaltigen wäßrigen Lösungen löslichen Polyvinylalkoholfolie mit einer Stärke von 65 micron abgefüllt; die Beutel wurden durch thermisches Verschweißen verschlossen. Legte man einen solchen

. . .

Beutel in die Trommel einer automatischen Haushaltswaschmaschine, füllte die Trommel dann mit 3,5 kg Textilien und prüfte die Auflösegeschwindigkeit der Beutel unter Benutzung des Buntwaschprogramms (30 °C, 1-Laugenverfahren), stellte man fest, daß Beutel und Waschmittel nach 10 Minuten Waschdauer vollständig gelöst waren.

Beispiel 2

In vergleichbarer Weise wie zuvor beschrieben wurde ein phosphatfreies Waschmittel der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

125 kg	Alkylbenzolsulfonat
28 kg	$C_{12/18}$-Fettalkohol + 5 Mol Ethylenoxid
112 kg	$C_{12/14}$-Fettalkohol + 3 Mol Ethylenoxid
66 kg	Polyethylenglykol, Molgewicht 300
160 kg	Zeolith NaA
90 kg	Natriumcarbonat
50 kg	pulverförmiges Natronwasserglas, SiO_2/Na_2O-Verh. 2,0, Restwasser-Gehalt ca. 20 Gew.-%
50 kg	Polymeres Polycarboxylat (Sokalan ^{R} CP5)
5 kg	Methylcellulose/Carboxymethylcellulose, 3 : 7-Gemisch
2 kg	Silikonschauminhibitor
270 kg	Natriumperborat-Tetrahydrat-Granulat
8 kg	granulierte, umhüllte Alkalase
3 kg	optischer Aufheller
30 kg	C_{16}-C_{22}-Seife
1 kg	Duftstoff

Dieses Waschmittel hatte eine Viskosität von 38 000 mPas. Das Auflöseverhalten war wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Waschmittel aus den Beispielen 1 und 2 hatten ausgezeichnete Waschleistung sowohl gegenüber Fett/Pigment-, enzymatischen als auch

. . .

gegenüber bleichbaren Anschmutzungen in hartem wie in weichem Wasser. Bei großer Wasserhärte wurden bis zu 3 Beutel Waschmittel eingesetzt, bei niedriger Härte nur einer.

Patentansprüche

1. Flüssiges Waschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden und teilchenförmigen Gerüststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Tensid-Flüssigkomponente aus

   a) Anlagerungsprodukten von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen,

   b) Aniontensiden vom Typ der Sulfate, Sulfonate und Seife,

   c) Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von etwa 200 bis 600,

   enthält, mit der Maßgabe, daß die Menge der Bestandteile a) + b) + c) größer als 20 Gew.-%, insbesondere 20 - 50 Gew.-% des gesamten Waschmittels ist und daß das Verhältnis von a) : b) im Bereich von 1 : 1 bis 2 : 1 liegt, daß das Waschmittel eine Dichte zwischen 1,4 und 1,8 hat und praktisch wasserfrei und praktisch gasfrei ist.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente b) ein Sulfonat zusammen mit Seife enthält.

3. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente a) nichtionische Tenside, die Anlagerungsprodukte von 3 bis 5 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol sind, enthält.

4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von etwa 300 bis 400 enthält.

. . .

5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponente a) in einem Verhältnis zur Komponente b) von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 und Komponente c) in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% enthält.

6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es die Komponenten a) + b) + c) in einer Menge von 25 bis 40 Gew.-% enthält.

7. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 Typen von teilchenförmigen Bestandteilen und zwar einen ersten feinverteilten Anteil mit einer Teilchengröße im Bereich von Staubfeinheit bis 30 Mikron und und einer zweiten gröberen Anteil mit einer Teilchengröße von 200 bis 2000 Mikron enthält.

8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität im Bereich von 10 000 bis 1 000 000 mPas hat.

9. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die flüssigen Bestandteile und diejenigen teilchenförmigen Bestandteile, die auch nach Zerkleinerung nicht in chemische Wechselwirkung miteinander und mit den flüssigen Bestandteilen treten, in einer ersten Mischstufe miteinander vermischt, die so erhaltene Suspension einer Naßvermahlung unterzieht, so daß der mittlere Korndurchmesser der festen Bestandteile der Suspension nach dem Vermahlen höchstens 30 Mikron beträgt, worauf man die Suspension im Vakuum entgast, daß man die übrigen teilchenförmigen Bestandteile mit einer Teilchengröße zwischen 200 und 2000 Mikron in einem weiteren Prozeßschritt unter Kornerhaltung entgast, das entgaste Feststoffgemisch zusammen mit der gemahlenen

. . .

Suspension der ersten Mischstufe in einer zweiten Mischstufe unter erneuter Entgasung vermischt und zu dieser Mischung im Vakuum ggf. weitere Hilfsmittel hinzufügt.

10. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es in Beuteln aus wasserlöslicher Folie enthalten ist.

11. Waschmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es in Beuteln aus Folie auf Basis von Polyvinylalkohol enthalten ist.

12. Waschmittel nach einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Beuteln in einer Menge, die zum Waschen der Wäschemenge einer Waschmaschinenfüllung ausreicht, enthalten ist.