

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89107370.2**

51 Int. Cl.4: **C11D 17/00 , C11D 3/08**

22 Anmeldetag: **24.04.89**

30 Priorität: **02.05.88 DE 3814857**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

64 Benannte Vertragsstaaten:
ES

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

72 Erfinder: **Schulz, Paul, Dr.**
Auf dem Scheidt 35
D-5600 Wuppertal(DE)
Erfinder: **Trabitzsch, Uwe, Dr.**
Rosendalstrasse 79
D-4030 Ratingen(DE)
Erfinder: **Carduck, Franz-Josef, Dr.**
Landstrasse 18
D-5657 Haan(DE)

54 **Waschmittel in Form schmelzbarer Formkörper.**

57 Als Waschmittel, das in Form schmelzbarer Formkörper vorliegt, dient ein Gemisch aus (A) 35 bis 65 Gew.-% Natriummetasilikat, (B) 4 bis 25 Gew.-% mindestens einer polyanionischen Buildersubstanz aus der Klasse der Polyphosphate, Zeolithe, der Nitrilotriessigsäure, der (co-)polymeren Carbonsäuren und der Polyphosphonsäuren, jeweils in Form der Natriumsalze, (C) 10 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und (D) 2 bis 15 Gew.-% einer wasserlöslichen, wachsartigen Verbindung aus der Klasse der Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von mindestens 1 100 und deren Alkylether. Zwecks Anwendung in Waschautomaten werden die Formkörper in einer separaten Vorratskammer untergebracht und in einer mittels einer programmgesteuerten, mechanisch angetriebenen Vorrichtung in einer für den jeweiligen Waschprozeß benötigten Menge zerkleinert.

EP 0 340 589 A1

Waschmittel in Form schmelzbarer Formkörper"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel, das insbesondere zur Verwendung in gewerblichen Wäschereien bestimmt ist. Diese Wäschereien verwenden üblicherweise enthärtetes Wasser, weshalb der Gehalt der Waschmittel an Kalkhärte bindenden Buildersalzen gegenüber einem Haushaltswaschmittel vergleichsweise niedrig ist, während der Gehalt an stark alkalischen Buildersalzen, insbesondere Metasilikaten, üblicherweise sehr viel höher liegt. Aufgrund der hohen Alkalität erfordern pulverförmige Mittel bei ihrer Handhabung sowie wegen der Tendenz, bei Feuchtigkeitseinwirkung zu verklumpen, besondere Vorsichtsmaßnahmen. Es ist zwar bekannt, daß man derartige Mittel auch als flüssige Konzentrate, sogenannte Stammlaugen, bevorraten und dosieren kann, jedoch eignen sich die dafür benötigten technischen Anlagen wegen ihres erhöhten Aufwandes und Platzbedarfes nicht für jeden Standort.

Es bestand daher die Aufgabe, ein derartiges Mittel in einer bequem handhabbaren, leicht und verlustfrei zu dosierenden Form anzubieten. Als geeignete Form bietet sich die Tabletten-, Stück- oder Blockform an. Für diese Anbietersform ist zusätzlich zu fordern, daß die Mittel schnell und vollständig in der Einspülvorrichtung der Waschmaschinen gelöst werden, um kurze Arbeitstakte zu ermöglichen. Andererseits müssen derartige Stücke, anders als bei Pulverpreßlingen, gegen mechanische Beanspruchung hinreichend stabil und so kompakt sein, daß eine schichtweise, gleichmäßige Auflösung ohne Zerfall des Formkörpers ermöglicht wird. Zerfallende Pulverpreßlinge verursachen häufig harte Anbackungen in den Einspülkästen.

Gegenstand der Erfindung, mit denen diese Aufgaben gelöst werden, ist ein Waschmittel in Form von schmelzbaren Formkörper, enthaltend (als wasserfreie Substanz gerechnet):

- A) 35 bis 65 Gew.-% Natriummetasilikat,
- B) 4 bis 25 Gew.-% mindestens eine polyanionische Buildersubstanz aus der Klasse der Polyphosphate, Zeolithe, der Nitrilotriessigsäure, der (co-)polymeren Carbonsäuren und der Polyphosphonsäuren, jeweils in Form der Natriumsalze,
- C) 10 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,
- D) 2 bis 15 Gew.-% einer wasserlöslichen, wachsartigen Verbindung aus der Klasse der Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von mindestens 1100 und deren Alkylether.

Das Natriummetasilikat (Komponente A) der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:0,9$ bis $1:1,1$ kommt als wasserfreie Substanz zum Einsatz. Die bevorzugte Menge beträgt 40 bis 60 Gew.-% und insbesondere 45 bis 55 Gew.-%.

Die Komponente (B) besteht aus mindestens einem polyanionischen Buildersalz aus der Klasse der Polyphosphate, der Nitrilotriessigsäure, des Zeoliths, der Polyphosphonsäuren und der (co-)polymeren Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. Ihr Anteil beträgt insgesamt 4 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 bis 15 Gew.-%.

Als Polyphosphat kommt in erster Linie Natriumtripolyphosphat (TPP) in Frage, das in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% anwesend sein kann. Selbstverständlich sind in Fällen, in denen phosphatfreie Mittel zwingend vorgeschrieben sind, auch TPP-freie Mittel geeignet. In diesen Fällen besteht die Komponente (B) zweckmäßigerweise aus Nitrilotriacetat (NTA) oder Zeolith oder NTA-Zeolith-Gemischen oder aus Zeolith im Gemisch mit (co-)polymeren Carbonsäuren, die als sogenannte Co-Builders und Threshold-Wirkstoffe agieren. Auch Polyphosphonate besitzen in Kombination mit Zeolith diese Eigenschaften.

NTA als Phosphatsubstitut kann in Mengen von 0 bis 7, vorzugsweise 0 bis 6 und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden. Diese Mengen beziehen sich auf wasserfreies Trinatriumsalz.

Bevorzugte Phosphatsubstitute sind feinkristalline, synthetische, wasserhaltige Zeolithen vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm . Der Gehalt an diesen Zeolithen beträgt 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%. Mittel ohne Phosphat bzw. ohne NTA enthalten zweckmäßigerweise 5 bis 10 Gew.-% Zeolith.

Der Zeolith wird vorzugsweise zusammen mit polyanionischen Co-Builders verwendet. Hierzu zählen Verbindungen aus der Klasse der Polyphosphonsäuren sowie der homo- bzw. copolymeren Polycarbonensäuren, abgeleitet von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und olefinischen ungesättigten, copolymerisierbaren Verbindungen.

Geeignete Phosphonsäuren bzw. phosphonsaure Salze 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat, meist in Form ihrer Natriumsalze sowie ihre Gemische eingesetzt. Die Mengen betragen üblicherweise bis 2,0 Gew.-%

%, bezogen auf die Mittel, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Natriumsalz. Im Falle des Diphosphonates bezieht sich diese Menge auf das Tri natriumsalz, im Falle des Tetraphosphonats auf das Hexanatriumsalz.

Weitere brauchbare Co-BUILDER sind Homopolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Copolymere der Acrylsäure mit Methacrylsäure und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether beziehungsweise Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gewichtsprozent Acrylsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 50 bis 85 Gewichtsprozent Acrylsäure und 50 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen.

Die genannten (co-)polymeren Carbonsäuren können auch ohne Mitverwendung von Zeolithen eingesetzt werden. In derartigen Fällen kann ihr Anteil bis zu 7 Gew.-%, vorzugsweise bis 6 Gew.-% betragen, bezogen auf neutral reagierendes, d. h. in wäßriger Lösung einen pH-Wert von 7 bis 8 aufweisendes Natriumsalz. In zeolithhaltigen Produkten kann ihr Anteil reduziert werden, beispielsweise auf Anteile bis 6 %, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 4 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside (Komponente C) sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid (EO) an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole verwendbar. Geeignete nichtionische Tenside leiten sich von primären Alkoholen, wie z.B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, Oleylalkohol, Oxoalkohole, oder an sekundären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen ab. Bevorzugt werden Kombinationen von wasserlöslichen nichtionischen Tensiden (Komponente C1) und wasserunlöslichen bzw. in Wasser dispergierbaren nichtionischen Tensiden (Komponente C2) eingesetzt. Zur Komponente C1 zählen solche mit 6 bis 15 EO und einem HLB-Wert von mehr als 11, zur Komponente C2 solche mit 2 bis 6 EO und einem HLB-Wert von 11 oder weniger. Das Verhältnis von C1 zu C2 kann 2:1 bis 1:4 betragen, vorzugsweise 1:1 bis 1:3.

Die nichtionischen Tenside können auch Propylenglykolether-Gruppen (PO) aufweisen. Diese können endständig angeordnet oder statistisch mit den EO-Gruppen verteilt sein. Bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind solche vom Typ $R-(PO)_x-(EO)_y$, worin R für den hydrophoben Rest steht, x Zahlen von 0,5 bis 3 und y Zahlen von 3 bis 20 bedeuten.

Als nichtionische Tenside kommen gegebenenfalls auch Ethoxylate von Alkylphenolen, 1,2-Diolen, Fettsäuren und Fettsäureamiden sowie Blockpolymere aus Polypropylenglykol und Polyethylenglykol bzw. alkoxylierten Alkylendiaminen (Typ Pluronic und Tetronics) in Betracht. Weiterhin lassen sich die vorbeschriebenen nichtionischen Tenside vom EO-Typ teilweise durch Alkylpolyglycoside ersetzen. Geeignete Alkylpolyglycoside weisen beispielsweise einen C_8-16 -Alkylrest und einen oligomeren Glycosidrest mit 1,5 bis 6 Glucosegruppen auf. Tenside vom Alkylglycosid-Typ sind vorzugsweise mit nichtionischen Ethoxylat-Tensiden kombiniert, beispielsweise im Verhältnis 5:1 bis 1:5.

Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden bzw. nichtionischen Tensidgemischen beträgt 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% und insbesondere 18 bis 22 Gew.-%.

Die Mittel können gegebenenfalls auch anionische Tenside enthalten, die als Komponente E bezeichnet werden. Geeignet sind Seifen und Tenside vom Sulfonat- bzw. Sulfat-Typ. Anteile bis zu 5 Gew.-%, in einzelnen Fällen bis 10 Gew.-% an anionischen Tensiden erhöhen die Waschleistung, führen jedoch meist zu einer unerwünschten Schaumaktivität. Diese Schaumaktivität kann durch Zusatz geeigneter Schauminhibitoren reduziert werden. Geeignet sind Organopolysiloxane, insbesondere Polydimethylsiloxane sowie deren Gemische mit Kieselsäure bzw. silanierter Kieselsäure, Kohlenwasserstofföle und -wachse, mikrokristalline Wachse und von C_2-6 -Alkylendiaminen abgeleitete Bis-acyl-alkylendiamine mit langkettigen, 14 bis 22 C-Atome aufweisenden Acylresten (Fettsäure-resten). Vorteilhaft werden auch Gemische derartiger Schauminhibitoren verwendet. Der Gehalt der Mittel an derartigen Schauminhibitoren hängt von der Menge und der Schaumaktivität der synthetischen anionischen Tenside ab und beträgt bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf anionisches Tensid.

Geeignete Seifen leiten sich von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen ab. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12-18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Ihr Anteil kann bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bis 4 Gew.-% betragen, bezogen auf Natriumseifen.

Brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind lineare Alkylbenzolsulfonate (C_9-13 -Alkyl) und Olefinsulfona-

te, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxylalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation erhältlich sind, sowie alphasulfonierte hydrierte Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren und deren Methyl- oder Ethylester sowie deren Gemische. Unter den Sulfonatgruppen enthaltenden Tenside sind bevorzugt die Alkylbenzolsulfonate, Alpha-Sulfofettsäureestersalze und die Alpha-Sulfofettsäureester-disalze. Sie liegen in Form ihrer Natriumsalze vor. Ihr Anteil kann bis 5 Gew.-%, in einzelnen Fällen bis 8 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt er maximal 2 Gew.-%.

Als Bindemittel (Komponente D) enthalten die Mittel 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% an wasserlöslichen, wachsartigen Verbindungen aus der Klasse der Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht von mindestens 1100 sowie deren Alkylether. Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht des Polyglykolethers 1300 bis 40 000 und, sofern er keine Alkylgruppen aufweist, insbesondere 1500 bis 20000. In den alkylsubstituierten Polyglykolethern kann die Alkylkette 6 bis 24 C-Atome, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atome aufweisen. Als besonders gut geeignet haben sich von C₁₋₃-Alkoholen bzw. Alkoholgemischen (z. B. Talgalkohol) abgeleitete Alkylpolyglykolether erwiesen, die 25 bis 100, vorzugsweise 30 bis 50 Ethylenglykolethergruppen aufweisen. Unsubstituierte und alkylsubstituierte Polyether können auch im Gemisch vorliegen.

Als weitere Komponente F können die Mittel auch Aktivsauerstoff enthaltende Verbindungen enthalten, wie Natriumperborat als Tetrahydrat oder Monohydrat oder Natriumpercarbonat. Diese können in Anteilen bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% anwesend sein. Bevorzugter Sauerstoffträger ist Natriumperborat-Monohydrat, dessen Anteil bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% betragen kann. Überraschend hat sich gezeigt, daß derartige, in hochalkalischen Gemischen normalerweise instabilen Perverbindungen nach dem Inkorporieren in die erfindungsgemäßen Mittel außerordentlich lagerbeständig sind und beispielsweise nach 6monatiger Lagerung bei 25 °C noch keinen meßbaren Sauerstoffverlust erleiden.

Als weitere Bestandteile können die Mittel noch übliche Waschmittelzusätze enthalten, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, desinfizierend wirkende Stoffe sowie Farb- und Duftstoffe. Als Vergrauungsinhibitoren kommen Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose sowie Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose sowie Gemische der genannten Celluloseether in Betracht. Der Anteil der Vergrauungsinhibitoren beträgt im allgemeinen bis zu 3 Gew.-%, meist 0,5 bis 2 Gew.-%. Der Anteil der übrigen Zusätze liegt im allgemeinen unter 1 Gew.-%, meist unter 0,5 Gew.-%.

Die Herstellung der Formstücke bzw. Blöcke kann in der Weise erfolgen, daß man in beheizbaren Knetmaschinen oder Piliervorrichtungen die Tenside und die Polyether (Komponenten C und D) aufschmilzt oder in bereits geschmolzenem Zustand vorlegt, worauf man die übrigen Komponenten in feinpulvriger oder auch granulierter Form zufügt und das plastische Gemisch homogenisiert. Die Korngröße der festen Zusätze ist an sich nicht kritisch, weshalb es auch nicht erforderlich ist, diese Zusätze zuvor auf Staubfeinheit zu vermahlen. Im Interesse einer leichten Homogenisierbarkeit und einer Reduzierung des Bedarfes an Plastifiziermittel hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, wenn die Feststoffe keine nennenswerten Anteile mit einer Korngröße oberhalb 1,6 mm, insbesondere keine Anteile oberhalb 1,2 mm aufweisen. Mittlere Korngrößen von 0,05 bis 0,8 mm sind daher gut geeignet.

Die Temperatur der Schmelze kann, je nach Schmelzbereich der Komponenten C und D, 40 ° bis 100 °C betragen. Im Interesse einer Herabsetzung der Viskosität der Gemische sind jedoch Mindesttemperaturen von 60 °C, vorteilhaft solche von 75 ° bis 90 °C bevorzugt. Die Viskosität in diesem Bereich sollte 50 000 mPa.s nicht oder zumindest nicht wesentlich übersteigen. Sofern Aktivsauerstoff enthaltende Verbindungen eingearbeitet werden, soll die Temperatur vorzugsweise 80 °C nicht überschreiten und das Gemisch anschließend möglichst schnell abgekühlt und zum Erstarren gebracht werden, um einen unnötigen Sauerstoffverlust zu vermeiden.

Die homogenisierte Schmelze kann unter Abkühlung zu Strängen verpreßt werden, die anschließend, wie in der Seifenverarbeitung üblich, zerschnitten und unter Druck weiter verformt werden können. Mit Vorteil lassen sie sich aber auch in Formen gießen, aus denen sie sich nach dem Abkühlen auf Temperaturen unterhalb 40 °C leicht ausstoßen lassen. Dieser einfachen Arbeitsweise kommt es zugute, daß die Formkörper in vielen Fällen schon bei dieser Temperatur ausreichend formstabil sind.

Die Gestalt der Formkörper kann beliebig sein, z. B. zylindrisch, quaderförmig oder auch von rundlicher bzw. ovaler Form. Durch Erstarrenlassen geformte Stücke weisen zwecks erleichterter Entnahme aus der Gießform vorteilhaft die Form eines Kegelstumpfes, Pyramidenstumpfes oder eines Quaders mit verkleinerter Basisfläche bis hin zu halbkugeligen Formen auf. Bei einer rezepturabhängigen Dichte von 1,3 bis 1,7 g/cm³ läßt sich auf diese Weise die für einen Waschprozeß benötigte Menge bzw. Größe des Formkörpers

in einfacher Weise einstellen. Das Stückgewicht liegt bei einem Waschprozeß in einer kommerziellen Waschmaschine in der Größenordnung von 300 g. Man kann jedoch auch größere Stücke in den Einspülvorrichtungen deponieren und die zu lösende Menge bzw. die gewünschte Laugenkonzentration durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit regulieren. Da der vordosierte Formkörper nicht dazu
 5 neigt, sich unter Krustenbildung in der Einspülvorrichtung festzusetzen, lassen sich mehrere Waschvorgänge mit einer einmaligen Dosierung bewerkstelligen und die Bedienung der Anlage rationalisieren.

Auch die Art des Einspülens kann in verschiedener Weise durchgeführt und den Eigenschaften der Formkörper bzw. der vorhandenen Waschtechnik angepaßt werden. Bei Formkörpern mit niedriger Lösungsgeschwindigkeit leitet man den gesamten Wasserzulauf durch die Einspülkammer und führt anschließend die Waschlauge im Kreislauf durch die Kammer, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Diese
 10 Konzentration kann mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit der Waschlauge ermittelt und programmiert werden. In ähnlicher Weise kann man verfahren, wenn man große, für mehrere Waschvorgänge bestimmte Formkörper einsetzt. Für Formkörper mit hoher Lösegeschwindigkeit kann ein Teilstrom vom Wasserzulauf abgezweigt und durch die Einspülkammer geführt werden. Die Lösegeschwindigkeit kann dann zusätzlich
 15 über die Temperatur des zugeführten Wassers beeinflußt werden. Für einen Waschgang portionierte Formkörper oder auch vorhandene Produktreste können in kürzester Zeit durch Zuführung von Heißwasser aus einer Mischbatterie mit Dampfzufuhr aufgeschmolzen und eingespült werden. Eine Leitfähigkeitskontrolle der Waschlaugekonzentration entfällt dabei.

Ein von der Lösekammer abweichendes Konzept, das eine Reihe von Vorteilen bietet, ist eine
 20 Vorrichtung, die auf die Einspülkammer aufgesetzt oder darin integriert wird und den Waschmittelblock unter Bildung eines rieselfähigen Pulvers mechanisch zerkleinert. Der Zerreiber wird z. B. elektrisch angetrieben und trägt den Block schichtweise, z. B. mittels einer rotierenden oder vibrierenden Reibe ab. Die mechanische Dosierkammer hat in diesem Fall vorteilhaft ein Fassungsvermögen von mehreren vertikal gestapelten Formkörpern, die nacheinander den Zerkleinerungsbereich durchlaufen. Die Waschmitteldosierung
 25 kann über Leitfähigkeitskontrolle in der Waschflotte oder einfacher über die Einschaltdauer des Zerreibers gesteuert werden. Zugleich mit dem Starten des Mahlgeräts spült ein Wasserstrahl das Pulver aus der Einspülkammer in die Waschmaschine.

30

Beispiele

Die in den Tabellen angegebenen schmelzbaren Rezepturbestandteile C und D wurden in einem beheizbaren Knetzer zusammengeführt und bei Temperaturen zwischen 80 und 100 °C aufgeschmolzen.
 35 Anschließend wurden die festen Bestandteile, die eine Korngröße von 0,05 bis 0,5 mm aufwiesen, zugefügt und die Schmelze homogenisiert. Im Falle eines Zusatzes von Natriumperborat wurde die Schmelze zuvor auf 80 °C abgekühlt. Nach vollständiger Homogenisierung wurde die geschmolzene Masse in zylindrische Formen gegossen und rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Analytische Nachprüfungen ergaben, daß
 40 während des Abkühlens in der Gußform kein Entmischen bzw. Absetzen einzelner Kornfraktionen stattgefunden hatte.

In der Tabelle bedeuten:

45

50

55

STP =	Na-Tripolyphosphat, wasserfrei
NTA =	Nitrilotriacetat, Trinatriumsalz
Polycarboxylat =	Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (MG 70 000), Natriumsalz
Phosphonat =	Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonat) Hexanatriumsalz
TA + 5 EO =	Talgalkohol 5fach ethoxyliert
TA + 14 EO =	Talgalkohol 14fach ethoxyliert
OA 13/15 + 3 EO =	Oxoalkohol C ₁₃₋₁₅ , 3fach ethoxyliert
OA 14/15 + 7 EO =	Oxoalkohol C ₁₄₋₁₅ , 7fach ethoxyliert
TA + 33 EO =	Talgalkohol, 33fach ethoxyliert (MG des Poly-EO-Restes = 1450)
PE 4 000 =	Polyethylenglycol, MG = 4 000
LAS =	lineares Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
Seife =	Talg/Cocoseife (Na-Salz)
Celluloseether =	Carboxymethylcellulose-Methylhydroxyethylcellulose Gemisch
Entschäumer =	Polydimethylsiloxan-SiO ₂ -Gemisch

Bestandteile		1	2	3	4	5	6	7
A	Na-Metasilikat	50,0	40,0	58,0	43,3	58,8	40,0	40,0
B	STP	8,0	8,0	-	10,0	7,0	-	-
	NTA	4,0	3,0	10,0	3,0	6,0	-	5,0
	Zeolith NaA	-	-	-	-	-	15,0	10,0
	Polycarboxylat	4,0	4,0	-	1,5	-	5,0	5,0
	Phosphonat	1,0	1,0	0,8	0,5	1,0	2,0	1,0
C	TA + 5 EO	11,0	15,0	7,5	-	-	6,0	6,0
	TA + 14 WO	11,0	15,0	7,5	-	-	5,0	6,0
	OA 13/15 + 3 EO	-	-	-	11,0	5,0	-	-
	OA 13/15 + 7 EO	-	-	-	-	5,0	-	-
	OA 14/15 + 7 EO	-	-	-	11,0	-	-	-
D	TA + 33 EO	8,0	11,0	4,0	12,0	3,8	5,0	10,0
	PE 4 000	-	-	-	-	-	5,0	-
E	LAS	0,8	-	2,0	0,5	1,0	-	-
	Seife	-	1,0	8,0	5,0	9,0	-	1,0
F	NaBO ₃ -H ₂ O	-	-	-	-	-	15,0	10,0
	Celluloseether	2,0	1,8	1,8	2,0	1,8	1,8	1,8
	opt. Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Entschäumer	-	-	0,2	-	0,2	-	-

45 **Ansprüche**

1. Waschmittel in Form schmelzbarer Formkörper enthaltend (als wasserfreie Substanz gerechnet):
 - A) 35 bis 65 Gew.-% Natriummetasilikat,
 - B) 4 bis 25 Gew.-% mindestens eine polyanionische Buildersubstanz aus der Klasse der Polyphosphate, Zeolithe, der Nitrilotriessigsäure, der (co-)polymeren Carbonsäuren und der Polyphosphonsäuren, jeweils in Form der Natriumsalze,
 - C) 10 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Tensids,
 - D) 2 bis 15 Gew.-% einer wasserlöslichen, wachsartigen Verbindung aus der Klasse der Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von mindestens 1100 und deren Alkylether.

55

2. Mittel gemäß Anspruch 1, enthaltend 40 bis 60 Gew.-% der Komponente (A) und 5 bis 20 Gew.-% der Komponente (B).

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, worin der Gehalt an Natriumtripolyphosphat bis 10 Gew.-% vorzugsweise bis 5 Gew.-% beträgt.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der Gehalt an Zeolith bis 15 Gew.-% und bei Abwesenheit von Phosphat und/oder Nitritotriacetat 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

5 5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Gehalt an (co-)polymeren Carbonsäuren, bezogen auf Natriumsalz bis zu 7 Gew.-%, vorzugsweise bis 6 Gew.-% und bei Anwesenheit von Zeolith 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin der Gehalt an nichtionischen Tensiden 15 bis 23 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-% beträgt.

10 7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Komponente (D) aus Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 1300 bis 40000 und/oder ihren Alkylethern mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe besteht, wobei deren Gehalt im Mittel 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% beträgt.

15 8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine Komponente F, die aus einer Aktivsauerstoff enthaltenden Verbindung, vorzugsweise aus Natriumperborat-monohydrat in Anteilen bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-% beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die pulverförmigen bis körnigen Bestandteile des Mittels in einer geschmolzenen Mischung der Komponenten (C) und (D) verteilt und die Mischung unter Formgebung erstarren läßt.

20 10. Verfahren zum Dosieren der Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche, daß man die in der in einer separaten Vorratskammer untergebrachten Formkörper in einer mittels einer programmgesteuerten, mechanisch angetriebenen Vorrichtung in einer für den jeweiligen Waschprozeß benötigten Menge zerkleinert und den zerkleinerten Anteil in die Waschlauge einbringt.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-1 617 093 (FMC CORP.) * Ansprüche 1,2,4 * ---	1	C 11 D 17/00 C 11 D 3/08
P,A	EP-A-0 266 200 (UNILEVER) * Beispiele; Ansprüche; Seite 3, Zeilen 39-44 * -----	1,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-08-1989	Prüfer PFANNENSTEIN H. F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			