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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 356 707 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.01.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C11D 1/72**, C11D 17/04

(21) Anmeldenummer: **89113672.3**

(22) Anmeldetag: **25.07.89**

Verbunden mit 89909176.3/0426752
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 04.11.91.

(54) **Verfahren zum Dosieren pastenförmiger Waschmittel.**

(30) Priorität: **01.08.88 DE 3826110**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.01.95 Patentblatt 95/03

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 234 867
EP-A- 0 253 151
EP-A- 0 295 525
DE-A- 2 611 493
DE-A- 2 808 898
GB-A- 2 177 716

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **Amberg, Günter**
Bahnhofstrasse 38
D-4040 Neuss 22 (DE)
Erfinder: **Brinkmann, Heiner**
Grünstrasse 59 a
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **Trabitzsch, Uwe, Dr.**
Rosendalstrasse 79
D-4030 Ratingen (DE)
Erfinder: **Ullrich, Rolf**
Poetherweg 61
D-4050 Mönchengladbach (DE)
Erfinder: **Walther, Guntram, Dr.**
Schwalbenweg 25
D-5653 Leichlingen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3.10/3.09/3.3.3)

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, das sich insbesondere zur Durchführung in gewerblichen Wäschereien eignet und auf der Neuentwicklung eines pastenförmigen Waschmittels beruht, das mittels eines speziell auf dieses Mittel abgestimmten Dosiersystems in den Waschprozeß eingespeist wird.

Flüssige bis pastenförmige Waschmittel sind in großer Zahl bekannt. Diese sind im allgemeinen auf die Bedürfnisse im Haushalt abgestimmt, d. h. sie sollen hinreichend flüssig sein, und sich problemlos ausgießen und dosieren lassen. Da sie außerdem innerhalb eines größeren Temperaturbereiches lagerstabil sein sollen, kommt man üblicherweise nicht ohne die Anwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder hydrotropen Zusatzstoffen aus. Diese Zusätze sind jedoch waschinaktiv, vergleichsweise aufwendig und beanspruchen zusätzlich Verpackungsvolumen bzw. Transport- und Lagerkapazität. Insbesondere stört ein Gehalt an flüchtigen brennbaren Lösungsmitteln, die zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen erfordern. Waschmittelkonzentrate der genannten Art sind daher für Wäschereien nicht oder nur sehr bedingt brauchbar.

Pastenförmige, im wesentlichen wasserfreie Waschmittel sind ebenfalls bekannt, beispielsweise aus US-A-4,115,308 und US-A-3,850,831. Auch sie enthalten regelmäßig waschinaktive flüssige Zusätze, wie Polyglykole oder Triethanolamin, zwecks Dispergieren der feinteiligen Buildersalze und der Einstellung der Viskosität, so daß sie sich aus einer Tube durch Druck der Hand problemlos ausdrükken lassen. In dieser Form sind sie zum Einsatz in Waschmaschinen, die mit üblichen Einspülkammern versehen sind, ungeeignet. Dosiert man nämlich die Paste in diese Kammern, so wird sie von dem zugeführten Wasser nicht aufgelöst und dispergiert, sondern es bildet sich um die Paste eine oberflächliche Gelschicht aus, die den weiteren Lösungsprozeß behindert. Die gelartige Paste gleitet zusammen mit dem nachfließenden Wasser in die Laugentrommel, wo sie sich aufgrund ihres hohen spezifischen Gewichtes nahezu vollständig im Bereich des Ablaufstutzens sammelt und dort praktisch bis zum Ende des Waschprozesses unverändert bleibt. Mit dem Nachspülwasser gelangt das Mittel dann im wesentlichen ungenutzt in die Kanalisation.

Ein weiterer Nachteil, der den Einsatz von pastenförmigen Waschmitteln in gewerblichen Wäschereien bisher behindert hat, sind Verpackungs- und Dosierprobleme. Tuben sind für derartige Einsatzzwecke ungeeignet, da sie nur für begrenzte Füllmengen geeignet sind und das Hantieren damit personalaufwendig und zeitraubend ist. Meist verbleiben auch zu große Restmengen an der Tubenwandung und im Tubenkopf. Das Entnehmen von zähen Pasten aus üblichen Vorratsbehältern mittels Dosierlöffeln ist ebenfalls umständlich und personalaufwendig und führt überdies zu den bereits geschilderten Einspülproblemen.

Es werden daher in Wäschereibetrieben in der Hauptsache pulverförmige Waschmittel eingesetzt. Da insbesondere in Großbetrieben mit weitgehender Automatisierung die genaue Dosierung derartiger Mittel problematisch bzw. personalaufwendig ist, werden die Mittel meist in vorgelöster Form als Stammlaugen bevorratet und dosiert, das heißt man setzt ein wäßriges Konzentrat an, das dann den einzelnen Verbrauchsstellen zugeführt wird. Die üblicherweise in Wäschereibetrieben verwendeten Waschmittel enthalten jedoch vergleichsweise hohe Anteile an Waschalkalien, die nur beschränkt in kaltem Wasser löslich sind und überdies zu Aussalzungseffekten führen. Sie bewirken eine Phasentrennung mit der Folge, daß die organischen Komponenten, insbesondere die nichtionischen Tenside und Seifen, sich abscheiden und aufrahmen. Man muß daher in relativ starker wäßriger Verdünnung arbeiten und die Stammlaugen zusätzlich ständig intensiv durchmischen und im Kreislauf führen, um auch in den Zuführungsleitungen zu den Verbrauchsstellen ein Abscheiden einzelner Komponenten zu verhindern. Derartige Verfahren erfordern daher hohe Investitionen für geräumige Ansatzbehälter und die damit verbundene Statik sowie für Mischer und Fördereinrichtungen sowie eine ständige Energiezufuhr für das Temperieren und Umpumpen der Stammlaugen.

Die am 21.12.1988 veröffentlichte europäische Patentanmeldung EP 0 295 525 A2 beschreibt ein Waschverfahren zur Durchfuhrung in gewerblichen Wäschereien, wobei ein pastenförmiges Waschmittel durch eine speziell auf dieses Mittel abgestimmte Dosiervorrichtung in den Naschprozeß eingespeist wird. Die Dosiervorrichtung kann aus einer mit einem Druckstempel angetriebenen Folgeplatte, die einen Behälter einseitig verschließt, bestehen, mit deren Hilfe das pastenförmige Mittel in die Entnahmeleitung gepresst wird. Dabei ist man allerdings auf eine Mischvorrichtung angewiesen, welche die Paste mit Wasser vermischt.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 28 08 898 A1 ist eine Dosiervorrichtung für flüssige Waschmittel bekannt, bei der eine durch eine frei bewegbare Wand in zwei Kammern getrennte Doppelkammer vorgesehen ist, deren eine Kammer als Dosierkammer ausgebildet ist und deren zweite Kammer mit dem Sauganschluß einer Nasserstrahlpumpe verbunden ist. Dabei wird die Dosiermenge allerdings allein durch die Größe der Dosierkammer bestimmt.

Es besteht daher ein erhebliches Bedürfnis an Waschmittelkompositionen und darauf abgestimmte Dosiervorrichtungen, mit denen die vorstehenden Probleme vemieden werden und welche die folgenden Forderungen erfüllen:

- hohe Waschkraft
- Verzicht auf waschinaktive Zusatzstoffe, die lediglich der Konditionierung des Waschmittels dienen
- geringer Bedarf an Verpackungs-, Transport- und Lagervolumen
- problemlose Verarbeitbarkeit auch bei niedrigen Temperaturen bzw. von unterkühlten Pasten
- einfacher Anschluß an das Dosiersystem unter Vermeidung von Schüttverlusten und Rückstände in der Verpackung
- einfach und raumsparend zu installierendes Dosiersystem
- Eignung des Systems für eine prozeßabhängige Steuerung des Dosierzeitpunktes und der Dosiermenge
- weitgehende Variabilität hinsichtlich der Wahl der Naschmittelmenge und der Waschmittelkonzentration
- Sicherheit gegen Störungen durch Gelbildung und Absetzen im Laugenbehälter
- geringer Energiebedarf.

Mit der vorliegenden Erfindung werden diese Probleme gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Dosieren von Waschmitteln, gekennzeichnet durch die Verwendung

A) eines pastenförmigen, strukturviskosen, phosphatreduzierten bis phosphatfreien Waschmittels, das von Wasser, organischen Lösungsmitteln und hydrotropen Verbindungen im wesentlichen frei ist, bestehend aus einer im Temperaturbereich unterhalb 10 °C flüssigen Phase, die aus 15 bis 36 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykoletherverbindung gebildet wird, sowie einer darin dispergierten festen, partikelförmigen Phase, die aus Waschalkalien, sequestrierend wirkenden Verbindungen und sonstigen Waschmittelbestandteilen sowie gegebenenfalls anionischen Tensiden gebildet wird, wobei das pastenförmige Waschmittel eine Viskosität, gemessen bei 20 °C nach Brookfield 6/10 (Spindel Nr.6 bei 10 Umdrehungen pro Minute), im Bereich von 20 Pa.s bis 1000 Pa.s aufweist und thixotrop ist, ferner

B) eines druckfesten Behälters für das pastenförmige Waschmittel, bestehend aus einem Hohlzylinder, der einseitig mit einer in Richtung der Zylinderachse innerhalb des Behälters verschiebbaren Platte verschlossen ist und an seiner Gegenseite eine Austrittsöffnung und ein lösbares Verbindungselement aufweist, mit dem der Behälter an der Vorrichtung (C) angeschlossen werden kann,

C) einer in Abhängigkeit von der eingespeisten Wassermenge oder der Konzentration der Waschlauge gesteuerten Dosiervorrichtung, bestehend aus einem auf die verschiebbare Verschlußplatte des Behälters einwirkenden Druckstempel und einer mit der Austrittsöffnung des Behälters über das lösbare Verbindungselement verbundenen Austrittsdüse für das pastenförmige Mittel, wobei die Austrittsdüse, die mit einer steuerbaren Absperrung versehen sein kann, innerhalb der Einspülkammer der Waschmaschine so angeordnet ist, daß sich ihre Mündung im Bereich des Sprühstrahls bzw. einer erhöhten Turbulenz des eingespeisten Wassers befindet.

Es folgt nun die Beschreibung der einzelnen Merkmale der Erfindungen.

A) Waschmittel

Das Waschmittel besteht aus einer Paste, die im wesentlichen frei von Wasser und organischen Lösungsmitteln ist. Unter im "wesentlichen frei von Wasser" ist ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und Konstitutionswasser liegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere unter 0,5 Gew.-% liegt. Höhere Wassergehalte sind nachteilig, da sie die Viskosität des Mittels überproportional erhöhen und die Stabilität verringern. Organische Lösungsmittel, zu denen die üblicherweise in Flüssigkonzentraten verwendeten niedermolekularen und niedrigsiedenden Alkohole und Etheralkohole zählen, sowie hydrotrope Verbindungen, sind abgesehen von Spuren, die mit einzelnen Wirkstoffen eingebracht werden können, ebenfalls abwesend.

Das Waschmittel besteht aus einer flüssigen Phase und einer darin dispergierten feinteiligen Phase.

Die flüssige Phase besteht im wesentlichen aus bei Temperaturen unter 10 °C schmelzenden nichtionischen Tensiden bzw. Tensidgemischen. Zweckmäßigerweise werden Tenside bzw. deren Gemische verwendet, deren Stockpunkt (Erstarrungspunkt) unterhalb 5 °C liegt, damit eine Verfestigung der Paste bei niedrigeren Transport- und Lagertemperaturen vermieden wird. Beispiele für derartige Tenside sind z. B. alkoxylierte Alkohole, die linear oder in 2-Stellung methylverzweigt (Oxoalkohole) sein können, und 9 bis 16 C-Atome sowie 2 bis 10 Ethylenglykolethergruppen (EO) aufweisen. Auch Alkoxylate, die sowohl EO-Gruppen als auch Propylenglycolethergruppen (PO) aufweisen, sind aufgrund ihres niedrigen Stockpunktes geeignet. Beispiele für geeignete nichtionische

Tenside sind:
C_{9-11} -Oxoalkohol mit 2 bis 10 EO, wie C_{9-11} + 3 EO, C_{9-11} + 5 EO, C_{9-11} + 7 EO, C_{9-11} + 9 EO;
C_{11-13}-Oxoalkohol mit 2 bis 8 EO, wie C_{11-13} + 2 EO, C_{11-13} + 5 EO, C_{11-13} + 6 EO, C_{11-13} + 7 EO;
C_{12-15}-Oxoalkohol + 3 - 6 EO, wie C_{12-15} + 3 EO, C_{12-15} + 5 EO;
Isotridecanol mit 3 bis 8 EO;
lineare Fettalkohole mit 10 bis 14 C-Atomen und 2,5 bis 5 EO;
lineare bzw. verzweigte C_{9-14}-Alkohole mit 3 bis 8 EO und 1 bis 3 PO, wie C_{9-11}-Oxoalkohol + $(EO)_4$ $(PO)_{1-2}$ $(EO)_4$ oder - C_{11-13}-Oxoalkohol + $(EO)_{3-10}$ $(PO)_{1-5}$ mit statistisch verteilten Alkoxylgruppen;
lineare gesättigte und ungesättigte C_{12-18}-Fettalkohole oder C_{9-15}-Oxoalkohole mit 1 bis 3 PO und 4 bis 8 EO, wie C_{12-18}-Cocosalkohol + $(PO)_{1-2}(EO)_{4-7}$, Oleylalkohol bzw. 1:1-Gemisch Cetyl-Oleylalkohol + $(PO)_{1-2}(EO)_{5-7}$, C_{11-15}-Oxoalkohol + $(PO)_{1-2}(EO)_{4-6}$.

Auch ethoxylierte Alkohole, deren endständige Hydroxylgruppen durch niedere Alkylgruppen alkyliert sind, eignen sich aufgrund ihres niedrigen Stockpunktes im Rahmen der Erfindung, beispielsweise ein C_{10-14}-Alkohol mit 3 bis 10 EO-Gruppen und endständiger Methoxylgruppe. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind EO-PO-EO-Blockpolymere mit entsprechend niedrigem Stockpunkt und ethoxylierte Akylphenole, wie Nonylphenol mit 7 bis 10 EO. Die letztgenannten Tenside können jedoch wegen ihrer verminderten biologischen Abbaufähigkeit in einzelnen Gebieten von der Verwendung ausgeschlossen sein. Sie sind daher weniger bevorzugt.

Der Gehalt der Pasten an den genannten nichtionischen Tensiden soll so bemessen sein, daß sie einerseits unter dem Einfluß von Scherkräften noch hinreichend fließ- und pumpfähig sind, andererseits im Ruhezustand so steif bzw. zähflüssig sind, daß auch während langer Standzeiten kein Entmischen eintritt. Geeignet sind Pasten mit einem Gehalt von 15 bis 36 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 30 Gew.-% und insbesondere 20 bis 25 Gew.-% an flüssigen nichtionischen Tensiden mit niedrigem Stockpunkt (unter 5 °C). Werden Tenside mit einem höheren Stockpunkt, beispielsweise einem solchen von 5 bis 20 °C im Gemisch mit besonders niedrig schmelzenden Tensiden verwendet, liegt der Mindestgehalt etwas höher, beispielsweise im Bereich von 18 Gew.-%, vorzugsweise bei 22 bis 24 Gew.-%, wobei der Höchstgehalt bei 36 Gew.-%, vorzugsweise bei 30 Gew.-% liegen kann.

In einzelnen Fällen kann ein einzelnes nichtionisches Tensid bereits die gewünschten Anforderungen hinsichtlich niedrigem Stockpunkt, günstigem Fließverhalten, hoher Waschkraft und niedriger Schaumentwicklung besitzen. Ein Beispiel hierfür sind Oleylalkohol bzw. an Oleylalkohol reiche Gemische, die zunächst mit 1 bis 2 PO und anschließend mit 5 bis 7 EO umgesetzt wurde. Besonders günstige Eigenschaften werden jedoch vielfach mit Gemischen nichtionischer Tenside mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad und gegebenenfalls unterschiedlicher C-Kettenlänge erzielt. Gemische aus nichtionischen Tensiden mit niedrigem Ethoxylierungsgrad und niedrigem Stockpunkt, beispielsweise C_{9-15} Alkohole mit 2 bis 5 EO, und solchen mit höherem Ethoxylierungsgrad und höherem Stockpunkt, beispielsweise C_{11-15}-Alkohole mit 5 bis 7 EO, sind daher besonders bevorzugt. Das Mischungsverhältnis zwischen beiden Alkoholethoxylaten richtet sich dabei sowohl nach den waschtechnischen Anforderungen als auch dem Fließverhalten der Waschpaste und liegt im allgemeinen zwischen 15 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 8 : 1 bis 1 : 1. Beispiele hierfür sind ein Gemisch aus 2 Gewichtsteilen C_{9-11}-Oxoalkohol + 2,5 EO und 1 Gewichtsteil C_{11-13}-Oxoalkohol + 7 EO bzw. ein Gemisch aus 3 Gewichtsteilen eines C_{11-14}-Oxoalkohols + 3 EO und 2 Gewichtsteilen eines C_{9-13}-Oxoalkohols + 8 EO sowie ein Gemisch aus 7 Gewichtsteilen C_{13}-Oxoalkohol + 3 EO und 1 Gewichtsteil des gleichen Alkohols + 6 EO.

Schließlich können die Fließeigenschaften der Pasten noch durch Zusätze von Polyethylenglykolen mit niedrigem Molekulargewicht (z. B. 200 bis 800) modifiziert werden. Der Zusatz kann beispielsweise bis 15 Gew.-% betragen. Der Beitrag dieser Zusatzstoffe, die vielfach auch den nichtionischen Tensiden zugerechnet werden, zur Waschkraft ist jedoch vergleichsweise gering. Sie können jedoch schaumdämpfend wirken und aus diesem Grunde erwünscht sein. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%.

Die Polyglykole können auch ganz oder teilweise durch Paraffinöle bzw. flüssige Paraffingemische ersetzt werden, die zwar keinen Beitrag zur Waschkraft leisten, aber die Verarbeitbarkeit der Paste, insbesondere während des Vermahlens der Inhaltsstoffe erleichtern und eine erhebliche Schaumreduzierung bewirken, was sich besonders im Nachspülcyclus vorteilhaft bemerkbar macht. Zweckmäßigerweise beträgt der Anteil an derartigen Paraffinölen bzw. Paraffinölgemischen nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 6 Gew.-%. Weiterhin können auch flüssige langkettige Ether für den glei-

chen Zweck in gleicher Menge eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die C_{8-16}-Alkylether des Dicyclopentenols.

Das Waschmittel enthält eine feste Phase, die in der flüssigen Phase homogen dispergiert ist und die sonstigen reinigend wirkenden Waschmittelbestandteile sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe enthält. Zu diesen sonstigen reinigend wirkenden Waschmittelbestandteilen zählen in erster Linie Waschalkalien und sequestrierend wirkende Verbindungen. Ferner können anionische Tenside, insbesondere solche aus der Klasse der Sulfonat-Tenside und der Seifen anwesend sein.

Bevorzugtes Waschalkali ist Natriummetasilikat der Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 0,8 - 1 : 1,3$, vorzugsweise 1 : 1, das in wasserfreier Form eingesetzt wird. Neben dem Metasilikat ist auch wasserfreies Soda geeignet, das jedoch aufgrund von Absorptionsvorgängen größere Anteile an flüssiger Phase erfordert und daher weniger bevorzugt ist. Der Anteil der Mittel an Metasilikat kann 35 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% und insbesondere 45 bis 55 Gew.-% betragen und an Soda 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%.

Als Sequestrierungsmittel eignen sich solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z. B. Diethylentramintetra-(methylenphosphonsäure).Die vorgenannten Polycarbonsäuren bzw. Polyphosphonsäuren kommen üblicherweise in Form der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Bevorzugt wird Natrium-nitrilotriacetet in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

Geeignete Sequestrierungsmittel sind ferner Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren in Form der Alkalimetallsalze, beispielsweise Natriumcitrat und Natriumgluconat.

Zu den bevorzugt eingesetzten Sequestrierungsmitteln zählen homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalze, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrlysäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetet 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 bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Clykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu dem Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten bzw. Acrolein-Einheiten aufgebaut.

Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 500 bis 120 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000.

Der Anteil der Mittel an Carboxylgruppen enthaltenden Polysäuren bzw. Polymersäuren beträgt 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, der an Polyphosphonsäuren 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%. Sie werden in wasserfreier Form eingesetzt.

Die Waschpasten sind vorzugsweise phosphatfrei. Sofern ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer Phosphate eliminierenden Abwasserreinigung), können auch polymere Phosphate, wie Natriumtripolyphosphat (STP) anwesend sein. Ihr Anteil kann bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, betragen, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, z. B. des Natriumsilikats, entsprechend vermindert wird. Vorzugsweise beträgt der Anteil des STP höchstens 15 Gew.-% und insbesondere höchstens 10 Gew.-%.

Als sequestrierende Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner feinteilige Zeolithe vom Typ NaA anzusehen, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE-A-24 12 837)

aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 - 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden Falle nicht. Der Gehalt an Zeolithen beträgt 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%.

Als weitere reinigend wirkende Zusatzstoffe, die in fester, feinteiliger weitgehend wasserfreier Form in das Waschmittel eingearbeitet werden können, kommen anionische Tenside in Frage. Als geeignet haben sich insbesondere Sulfonate und fettsaure Seifen erwiesen, die jeweils bevorzugt als Natriumsalze vorliegen. Geeignet sind Alkylbenzolsulfonate mit linearen C_{9-13}-Alkylketten, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, lineare Alkansulfonate mit 11 bis 15 C-Atomen, wie sie durch Sulfochlorierung bzw. Sulfoxidation von Alkanen und anschließende Verseifung bzw. Neutralisation erhältlich sind, alphasulfofettsaure Salze sowie deren Ester, die sich von gesättigten C_{12-18}-Fettsäuren und niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Propanol ableiten, und Olefinsulfonate, wie sie z. B. durch SO_3-Sulfonierung entständiger C_{12-18}-Olefine und anschließende akalische Hydrolyse gebildet werden. Bevorzugte Tenside sind Alkylbenzolsulfonate. Als Seifen kommen solche von gesättigten und/oder ungesättigten C_{12-18}-Fettsäurenin Frage, beispielsweise aus Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren gewonnene Seifen. Der Anteil der Sulfonat-Tenside sollte im Interesse einer geringen Schaumbildungsrate bei der Anwendung der Mittel 4 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, nicht überschreiten. Vorzugsweise beträgt er 0,5 bis 2,5 Gew.-% an Natrium-Dodecylbenzolsulfonat. Ein Zusatz an Sulfonat-Tensid erhöht nicht nur die Waschkraft, sondern verbessert auch die Stabilität der Pasten gegen Sedimentationserscheinungen und erleichtert die Dispergierung der Paste im Wasser. Überraschenderweise hat sich ferner gezeigt, daß das Sulfonat-Tensid sich im wesentlichen in der flüssigen Phase verteilt und die Bilanz fest/flüssig zugunsten der Flüssigphase verbessert. Sulfonat-Tenside enthaltende Pasten können daher größere Mengen an Feststoffen aufnehmen, bzw. der Anteil an nichtionischem Tensid kann ohne nennenswerten Viskositäts-Anstieg entsprechend verringert werden.

Ein Zusatz an Seife, der bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Mittel, betragen kann, erhöht ebenfalls die Suspensionsstabilität der Paste. Ferner vermindert ein solcher Zusatz die Schaumneigung und verbessert die Waschkraft der Mittel. Größere Anteile als 1 bis 2 Gew.-% können die Paste verfestigen und sind daher zu vermeiden.

Als weitere Bestandteile, die ebenfalls überwiegend der festen Phase zuzuordnen sind, kommen Waschhilfsstoffe in Frage. Zu diesen zählen Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Bleichmittel und Farbstoffe. Soweit Duftstoffe mitverwendet werden, die im allgemeinen flüssig sind, gehen diese in die flüssige Phase über. Aufgrund ihrer geringen Menge sind sie jedoch auf das Fließverhalten der Pasten ohne nennenswerten Einfluß.

Geeignete Vergrauungsverhüter sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Na-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren beträgt im allgemeinen 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Als optische Aufheller für Textilien aus Cellulosefasern (Baumwolle) insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich Aufheller vom Typ der 1 ,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern bzw. Aufhellergemischen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Als Schauminhibitoren eignen sich bekannte Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere geeignete Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, einschließlich der bereits erwähnten Paraffinöle, darüber hinaus aber auch Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt. Brauchbare Entschäumer sind ferner gesättigte Fettsäuren bzw. Seifen mit 18 bis 24, vorzugsweise 20 bis 22 C-Atomen, z. B. Natriumbehenat. Der Anteil der zusätzlichen, d. h.

über das Paraffinöl hinausgehenden Schauminhibitoren kann bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-% betragen, im Falle der Seifen entsprechend weniger. In vielen Fällen kann jedoch durch eine geeignete Auswahl der nichtionischen Tenside die Neigung zum Schäumen vermindert werden, so daß auf den Einsatz von Entschäumern verzichtet werden kann.

Als weiterer Bestandteil der festen Phase können Bleichmittel anwesend sein. Brauchbar sind Perverbindungen, wie Natriumperborat-monohydrat, Caroate ($KHSO_5$) sowie organische Persäuren, wie Perbenzoate oder Peroxyphthalate. Diese Perverbindungen sind in den beanspruchten Mitteln aufgrund der weitgehenden Abwesenheit von Wasser lagerstabil. Gegebenenfalls können auch bekannte Bleichaktivatoren anwesend sein, die bei Zugabe von Wasser mit den Perverbindungen unter Bildung von Persäuren hydrolysieren, beispielsweise Tetraacetylethylendiamin oder Phthalsäureanhydrid. Da in gewerblichen Wäschereien die Bleichkomponente vielfach der Waschlauge gesondert zugesetzt und in der Regel nur bei besonderem Bedarf angewendet wird, kann auf einen Gehalt der Paste an Bleichmitteln in derartigen Fällen auch verzichtet werden.

Die in der festen Phase enthaltenen Bestandteile sollen feinteilig sein. Als besonders vorteilhaft hat sich eine partikelförmige Phase erwiesen, deren Bestandteile eine mittlere Korngröße von 5 bis 40 µm aufweisen, wobei höchstens 10 % der Teilchen eine Korngröße von mehr als 80 µm aufweisen. Vorzugsweise beträgt die mittlere Korngröße 10 bis 30 µm und insbesondere 10 bis 20 µm, wobei die maximale Korngröße unterhalb 100 µm, insbesondere unter 80 µm liegt. Die mittlere Teilchengröße bezieht sich auf die Volumen-Verteilung, die nach bekannten Methoden (z. B. Coulter Counter) bestimmt wird.

Die Viskosität der Pasten liegt im Bereich von 20 Pa.s bis 1 000 Pa.s (Pascal . sec), gemessen bei 20 °C nach Brookfield 6/10 (Spindel Nr. 6 bei 10 Umdrehungen pro Minute). Bevorzugter Viskositätsbereich ist 30 bis 300 Pa.s, insbesondere 50 bis 150 Pa.s. Die Pasten sind thixotrop. Bei Raumtemperatur ist ihre Viskosität ohne Anwendung von Scherkräften so hoch, daß sie unter dem ausschließlichen Einfluß der Schwerkraft nicht bzw. nicht in einer für die beabsichtigte Anwendung erforderlichen Zeit bzw. Menge aus dem Vorratsbehälter ausfließen. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht grundsätzlich von bekannten wasserfreien, gießfähigen Flüssigkonzentraten, beispielsweise solchen gemäß EP-A-30 096, US-A-3,850,831 und US-A-4,115,308 in denen der Anteil an flüssigen nichtionischen Tensiden bzw. organischen Lösungsmitteln wesentlich höher liegt und demzufolge auch die Viskosität bzw. kinematische Zähigkeit wesentlich niedriger ist.

Zwecks Herstellung der pastenförmigen Waschmittel werden die flüssigen Bestandteile, die zweckmäßigerweise auf Temperaturen von 40 °C bis 60 °C erwärmt sind, mit den bereits in Pulverform vorliegenden Feststoffen vorgemischt. Anschließend wird das Vorgemisch in einer Mahlvorrichtung, beispielsweise einer Kolloidmühle, auf die für die feste Phase angegebene Korngröße vermahlen und homogenisiert, wobei eine übermäßige Erwärmung des Produktes durch eine geeignete Kühlung der Vorrichtung vermieden wird. Die homogenisierte Paste wird - sofern erforderlich - in einer Entlüftungsanlage unter Vakuum entgast. Anschließend können thermisch empfindliche sowie der endgültigen Viskositätseinstellung dienende Rezepturbestandteile, wie Duftstoffe, Farbstoffe, organische Perverbindungen, Schichtsilikate und Seifen zugemischt werden. Die fertige Paste kann unmittelbar in die Verpackungsbehälter abgefüllt werden.

B) Waschmittelbehälter

Der Waschmittelbehälter ist zylindrisch ausgebildet und besitzt an beiden Seiten je eine Öffnung. Die eine der beiden Öffnungen ist mit einer innerhalb des Behälters angeordneten Platte verschlossen, die in Richtung der Behälterachse verschiebbar ist. Die verschiebbare Platte soll die Behälterwandung so weitgehend abdichten, daß ein Austreten der Paste in diesem Bereich verhindert wird, d. h. das Verschieben der Platte erfolgt zweckmäßigerweise mit leichter Reibung an der Behälterwand. Die Platte kann eben oder leicht nach innen gewölbt sein. Um ein Kippen oder Verkanten der beweglichen Platte zu vermeiden, ist ihr Rand zweckmäßigerweise kragenförmig nach außen gebogen, d. h. die Platte ist als flacher Kolben ausgebildet. Eine derartige, möglichst paßgenaue Ausgestaltung verbessert gleichzeitig die Abdichtung. In dieser Ausführung kann die verschiebbare Platte gleichzeitig als einseitiger Behälterverschluß während des Versandes und der Lagerung des mit der Paste gefüllten Behälters dienen. Er kann zusätzlich mit einer ablösbaren oder bei erhöhtem Druck nachgebenden Folie oder einer Sollbruchstelle gesichert sein.

Die gegenüber der verschiebbaren Platte befindliche Behälteröffnung kann den gesamten Querschnitt des Behälters umfassen oder gegenüber diesem Querschnitt verengt sein. Im ersten Falle ist die Öffnung wie die einer offenen Kartusche, im zweiten Falle beispielsweise wie die eines Tubenkopfes gestaltet. Die Behälter-

öffnung trägt, vorzugsweise an ihrer Außenseite, ein lösbares Verbindungselement, mit dem sie an die Dosiervorrichtung befestigt bzw. angekuppelt werden kann. Dieses Verbindungselement kann beispielsweise aus einem Schraubgewinde (Außengewinde), einem Bajonettverschluß, einer Nut oder einem umlaufenden Ring bestehen. Während des Versandes und der Lagerung des gefüllten Behälters ist die Austrittsöffnung mit einem Verschluß versehen, der zweckmäßigerweise in das Verbindungselement eingreift und beispielsweise aus einer Schraubkappe oder einer Verschlußkappe mit Bajonettring bestehen kann. Man kann für diesen Zweck aber auch eine elastische, abnehmbare Kappe oder eine abreißbare Folie verwenden.

Sofern der Verschluß wie ein Tubenkopf, d. h. mit verengter Austrittsöffnung, gestaltet ist, soll deren Innenfläche, die in Richtung auf die verschiebbare Platte weist, so ausgebildet sein, daß im entleerten Zustand möglichst keine oder nur minimale Pastenmengen zurückbleiben. Entsprechend der Form der verschiebbaren Platte kann daher der Tubenkopf innen plan oder gewölbt sein. Darüber hinaus kann die verschiebbare Platte innenseitig einen zylindrischen bzw. konischen Ansatz tragen, der in der am weitesten vorgeschobenen Stellung in den Austrittsstutzen des Tubenkopfes hineinragt und auch die darin enthaltenen Pastenreste ausstößt. Dieser Ansatz kann nach außen hin hohl gestaltet sein. Die dadurch entstehende Ausnehmung kann gleichzeitig der Fixierung des Preßstempels beim Dosierungsvorgang dienen.

Der Behälter ist aus einem korrosionsfesten, d. h. von der Waschpaste oder einer wäßrigen Waschmittellösung nicht angreifbaren Material gefertigt, wie Kunststoff, Metall oder Glas. Bei den angewendeten Preßdrucken, die im Bereich von 1 bis 9,8 bar, meist 0,98 bis 4,9 bar liegen, sollen sie im Interesse einer hinreichenden Paßgenauigkeit weitgehend formstabil bleiben. Die Größe der Behälter ist an sich nicht kritisch, jedoch sollte zweckmäßigerweise der Inhalt für mehrere Betriebsstunden ausreichen, um den Verpackungs- und Bedienungsaufwand zu minimieren. Das Fassungsvermögen sollte daher mindestens 0,2 Liter und nicht mehr als 20 Liter, vorzugsweise 0,5 bis 10 Liter betragen. Größere Gebinde sind vergleichsweise unhandlich und aufwendig in der Herstellung.

C) Dosiervorrichtung

Die Dosiervorrichtung besteht im wesentlichen aus den folgenden Elementen:

- einem lösbaren Verbindungselement für den Waschmittelbehälter, mit dem dieser an die Dosiervorrichtung angekuppelt werden kann,
- einer Austrittsdüse, die in die Einspülkammer der Waschmaschine hineinführt und deren Mündung sich im Bereich des Sprünstrahles bzw. einer erhöhten Turbulenz des eingespeisten Wassers befindet,
- einem Preßstempel, der auf die verschiebbare Platte des Waschmittelbehälters einwirkt,
- fakultativ einer im Bereich der Austrittsdüse angeordneten Absperrvorrichtung für die Waschpaste,
- einer Steuervorrichtung, die in Abhängigkeit vom Wasserzulauf oder der Waschmittelkonzentration in der Waschlauge den Vortrieb des Preßstempels oder die Öffnungszeit der Absperrvorrichtung im Bereich der Austrittsdüse steuert.

Das Verbindungselement ist so ausgestaltet, daß es eine feste und gegen Pastenaustritt hinreichend abgedichtete Verbindung mit dem angekuppelten Pastenbehälter ermöglicht. Hierbei haben sich Schraubverbindungen und Bajonettverschlüsse gut bewährt. Bei ausreichender Paßgenauigkeit erübrigen sich unter Umständen auch zusätzliche Dichtungselemente bzw. Dichtungsringe. Auch Quetschringe oder ringförmige Kupplungselemente, die an einer dementsprechend gestalteten Nut oder einem umlaufenden Ring oder einer Kröpfung am Austrittsstutzen des Pastenbehälters angreifen und automatisch, beispielsweise pneumatisch oder hydraulisch betätigt werden, können mit Vorteil verwendet werden.

Die Dosiervorrichtung weist einen Druckstempel auf, der auf die verschiebbare Platte des Pastenbehälters einwirkt und diese bei der Entnahme der Paste vorantreibt. Der Vortrieb kann pneumatisch, hydraulisch oder mechanisch, beispielsweise mittels Zahnstange, Gewindespindel oder durch Excenter erfolgen. Sofern in der Austrittsdüse keine zusätzliche Absperrvorrichtung vorgesehen ist, erfolgt der Vortrieb gesteuert, um damit eine genaue Dosierung der Paste sicherzustellen. Vorzugsweise wird jedoch eine Anordnung gewählt, bei der Preßstempel ständig einen gewissen Druck auf die verschiebbare Platte ausübt und die Entnahme und Dosierung der Paste durch eine prozeßgesteuerte Absperrvorrichtung erfolgt, die im Bereich zwischen dem Verbindungselement und der Austrittsdüse angeordnet ist. Der Preßstempel wird im einfachsten Falle hydraulisch durch den Druck der Wasserleitung betätigt. Eine solche Anordnung ist gleichzeitig besonders unanfällig gegen Störungen durch schwankenden oder ausbleibenden Wasserdruck, da eine Änderung des Wasserdruckes und damit der Einspülmenge sogleich durch eine entsprechende

Änderung des Pastendruckes und der dementsprechend abgegebenen Pastenmenge kompensiert wird.

Die Austrittsdüse soll die Paste innerhalb der Einspülkammer in einen Bereich führen, in dem das Wasser möglichst hohe Scherkräfte auf die Paste ausübt. Hierdurch wird erreicht, daß die Paste in kleine, sich schnell verteilende und auflösende Partikel zerteilt wird. Die Ausbildung eines kritischen Gelzustandes wird dadurch wirksam verhindert.

Ein solcher unerwünschter Gelzustand bildet sich regelmäßig dann aus, wenn Wasser ohne erhöhte Scherkraft auf eine Paste der angegebenen Zusammensetzung einwirkt. Die nichtionischen Tenside quellen dann zu einer zähen, gelartigen Masse auf, die den Zutritt von weiterem Wasser behindert. Die entstehenden Schleimbrocken lösen sich nicht mit ausreichender Geschwindigkeit in dem nachfließenden Wasser und gleiten aufgrund ihres vergleichsweise hohen spezifischen Gewichtes sehr schnell in den untersten Bereich des Laugenbehälters bzw. des Ablaufstutzens der Waschmaschine, wo sie bis zum Abpumpen der Waschlauge verbleiben und somit für den Waschprozeß verlorengehen.

Durch die beschriebene Anordnung der Austrittsdüse und den angegebenen Arbeitstakt werden diese Nachteile völlig vermieden. Mittels Leitfähigkeitsmessungen läßt sich nachweisen, daß der Verteilungs- und Lösungsprozeß nur Sekunden in Anspruch nimmt. Dies ist eine Voraussetzung dafür, daß die Steuerung des Dosiervorganges auch über die Leitfähigkeit der Waschlauge erfolgen kann. Dies ist besonders dann von Vorteil, wenn der Wasserdruck starken Schwankungen unterliegt bzw. wenn die Waschlaugenkonzentration individuell und automatisch dem Anschmutzungsgrad der Wäsche und damit auch der Schmutzbelastung der Lauge angepaßt werden soll. Eine Steuerung in Abhängigkeit von dem Anschmutzungsgrad der Wäsche ermöglicht eine besonders rationelle Verwertung des Waschmittels und bedingt eine geringere Abwasserbelastung.

An ihrer Mündung ist die Austrittsdüse zweckmäßigerweise verengt und weist einen Innendurchmesser von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise von 1 bis 6 mm auf.

Im Bereich zwischen dem Verbindungselement und der Mündung der Austrittsdüse kann an geeigneter Stelle eine Absperrvorrichtung, beispielsweise ein Absperrhahn oder ein Ventil installiert sein. Das Öffnen und Schließen der Absperrvorrichtung kann pneumatisch, hydraulisch oder mittels Stellmotor erfolgen. Eine solche Absperrvorrichtung ist dann obligatorisch, wenn der Druckstempel, wie vorstehend beschrieben, unter einem konstanten Druck steht und nicht gesteuert bewegt wird. Bei dieser bevorzugten Anordnung erfolgt das Öffnen und Schließen der Absperrvorrichtung prozeßgesteuert, und zwar in Abhängigkeit von der eingespeisten Wassermenge oder, besonders bevorzugt, in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Waschlauge. Die letztgenannte Verfahrensweise ermöglicht eine besonders exakte Anpassung an die Schmutzbelastung der Lauge und gegebenenfalls ein Nachdosieren von Waschpaste.

Die Steuerung des Dosierungsvorganges erfordert einen vergleichsweise geringen Aufwand. Sie kann im einfachsten Falle mittels der ohnehin in der Waschmaschine installierten Einspülautomatik erfolgen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Wasserzulauf und die Zugabe der Paste so zu steuern, daß zu Beginn zunächst ein kleiner Teil des insgesamt zugeführten Wassers vorgelegt wird, dann die Paste in der angegebenen Weise eingespeist und anschließend noch einige Zeit nachgespült wird. Bei einer auf die Leitfähigkeit bezogenen Dosierung ist es wegen des geringfügig verzögerten Lösungsprozesses zweckmäßig, die Zugabe der Paste zu einem früheren Zeitpunkt zu beenden. Die endgültige Laugenkonzentration und die dementsprechende Leitfähigkeit der Lauge stellt sich dann wenige Sekunden, maximal 30 Sekunden später ein. Aber auch durch eine einfache Zeitschaltung lassen sich gute, den jeweiligen Erfordernissen angepaßte Ergebnisse erzielen.

Die geleerten Behälter können wiederholt nachgefüllt und wiederverwendet oder bei entsprechend geringem Materialaufwand auch als Einwegverpackungen verworfen werden.

Die Konzentration der Waschlauge liegt im Bereich von 0,5 bis 10 g/l. Sie orientiert sich an dem Verschmutzungsgrad der Wäsche, d. h. bei wenig verschmutzter Wäsche liegt die Anwendungskonzentration im allgemeinen bei 0,5 bis 5 g/l, bei stark verschmutzter Wäsche bei 5 bis 10 g/l. In Sonderfällen, z. B. bei stark verschmutzter Arbeitskleidung, kann die Konzentration noch höher liegen und beispielsweise 12 g/l betragen. Im allgemeinen beträgt sie 2 bis 8 g/l. Das Flottenverhältnis (kg Textilgut zu Liter Waschflotte) beträgt im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 6. Üblicherweise wird mit enthärtetem (permutiertem) Wasser gearbeitet, wobei auch für das Nachspülen, zumindest für den ersten Nachspülgang, in der Regel enthärtetes Wasser eingesetzt wird. Grundsätzlich unterscheidet sich der Waschprozeß in der Maschine nicht wesentlich von den herkömmlichen Arbeitsweisen, mit Ausnahme dessen, daß (wie vorstehend ausgeführt) eine automatische Nach-

dosierung des Waschmittels bei erhöhtem Bedarf infolge starker Verschmutzung erfolgen kann.

Beispiele

1. Der Waschmittelansatz (200 kg) enthielt die folgenden wasserfreien Bestandteile (in Gew.-%):
24,0 % nichtionisches Tensid
2,0 % Na-Dodecylbenzolsulfonat
8,5 % Na-Nitrilotriacetat
55,0 % Na-Metasilikat (1:1)
8,5 % Pentanatriumtriphosphat
1,5 % Celluloseether
0,5 % optische Aufheller
Als nichtionisches Tensid wurde ein Gemisch aus gesättigtem C_{12-14}-Fettalkohol + 3 EO und C_{12-14}-Fettalkohol + 5 EO im Gewichtsverhältnis 1 : 1 mit einem Erstarrungspunkt (Stockpunkt) von 5 °C verwendet.

Das Gemisch wurde in einer Mahlvorrichtung (Kolloidmühle Typ SZEGO-1) während 30 Minuten gemahlen. Das Mahlprodukt (Austrittstemperatur 45 °C) wies eine mittlere Korngröße von 18,6 µm und eine Viskosität von 50 Pa.s (nach Brookfield 6/10 bei 20 °C). In einem gekühlten Pastenmischkessel mit Wandabstreifer wurden 0,1 % eines Farbstoffes zugemischt. Das Endprodukt war eine lagerstabile, pumpfähige Paste mit einem spezifischen Gewicht von 1,7 g/ml. Eine damit hergestellte Waschlauge war schwach schäumend und besaß eine hohe Waschkraft.

Die Paste wurde in zylindrischen Kartuschen aus Kunststoff (Wandstärke 2 mm) mit einem Außendurchmesser von 10 cm, einer Gesamtlänge von 32 cm und einem Fassungsvermögen von 2,2 Litern abgefüllt. Die verschiebbare, plane Bodenplatte wies einen umlaufenden, kragenförmigen Rand von 12 mm Höhe (gemessen ab Planfläche) auf. An der offenen Gegenseite der Kartusche waren an deren Außenrand bajonettartige Verbindungselemente angebracht, mit der die Kartusche mit der Öffnung nach unten an dem Ansatzstutzen der Dosiervorrichtung befestigt werden konnte. Die Abdichtung zwischen dem Ansatzstutzen und der Kartusche erfolgte mittels eines elastischen Dichtungsringes. Der Ansatzstutzen mündete in ein Verbindungsrohr, in dem ein Absperrhahn drehbar angebracht war. Die weitere Fortsetzung des Verbindungsrohres endete in einer Düse mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Die Mündung dieser Düse war unmittelbar auf den oberen Rand des engesprühten Wasserstrahles gerichtet, so daß die austretende Paste von diesem mitgenommen und dispergiert wurde. Der Absperrhahn war mit einem elektrisch betriebenen Stellmotor verbunden, dessen Funktion von einer automatischen Steuervorrichtung über einen in der Waschtrommel angeordneten Leitfähigkeitssensor geregelt wurde. Die Regelung erfolgte in der Weise, daß zunächst etwa 10 % des insgesamt benötigten Wassers ohne Pastenzusatz eingespeist wurden. Dieses Wasser diente gleichzeitig der Entfernung geringer Verkrustungen, die sich mitunter nach längeren Standzeiten unter Feuchtigkeitseinfluß an der Düsenmündung ausbildeten. Anschließend folgte die Zugabe der Paste bis zum Erreichen des vorprogrammierten Leitfähigkeitswertes gefolgt von einer weiteren Wasserzugabe bis zum Erreichen des notwendigen Flüssigkeitsniveaus.

Der notwendige Preßdruck auf die bewegliche Bodenplatte erfolgte mittels eines hydraulisch betätigten Druckstempels. Der Druck entsprach dem Leitungsdruck des Speisewassers und betrug 1,47 bar . Er wurde nur während längerer Ruhezeiten der Waschanlage abgeschaltet.

2. Beispiel 1 wurde wiederholt unter Verwendung von 57 Gew.-% Metasilikat und 22 Gew.-% eines nichtionischen Tensidgemisches aus 2 Gewichtsteilen C_{9-11}-Oxoalkohol mit 5 EO und 1 Gewichtsteil C_{12-13}-Oxoalkohol mit 6 EO. Die mittlere Korngröße des Mahlgutes betrug 16,5 µm, die Viskosität 54 Pa.s (Brookfield 16/20 bei 20 °C). Auch dieses Gemisch war lagerstabil, pump- und dosierfähig und ergab mit Wasser verdünnt schwachschäumende Lösungen mit vergleichbaren Eigenschaften.

3. Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei 0,2 Gew.-% des nichtionischen Tensids durch die gleiche Menge einer Natriumtalgseife ersetzt wurden. Die Viskosität der Paste erhöhte sich auf 68 Pa.s. Die wäßrigen Laugen wiesen eine besonders geringe Tendenz zur Schaumbildung auf.

4. Es wurde eine Paste folgender Zusammensetzung hergestellt (in Gew.-%):
17,5 % C_{13}-Oxoalkohol + 3 EO
2,5 % C_{13}-Oxoalkohol + 6 EO
2,0 % Na-Dodecylbenzolsulfonat
8,0 % Polyethylenglykol (MG 400)
7,5 % Acrylsäure-Maleinsäure-3:1-Copolymer (MG 70 000), vorliegend als Natriumsalz
2,5 % Ethylendiamintetra-(methylenphosphonat), Na_6-Salz
5,0 % Na-Nitrilotriacetat
52,5 % Na-Metasilikat
2,0 % Celluloseether
0,3 % optische Aufheller
0,2 % Na-Talgseife
Die Abkürzung MG bedeutet Molekulargewicht. Die Verarbeitung der Bestandteile zu einer homogenen, stabilen Paste erfolgte analog der in

Beispiel 1 angegebenen Weise. Die mittlere Korngröße betrug 17,0 µm, wobei keine Anteile mit einer Korngröße über 40 µm vorlagen. Die Viskosität betrug 76 Pa.s (nach Brookfield 6/10) bei 20 °C. Hinsichtlich ihrer Gebrauchseigenschaften entsprach die Paste dem Mittel gemäß Beispiel 1 bei noch geringerer Schaumneigung, insbesondere während der Nachspülphase.

5. Gegenüber Beispiel 4 wurde der Polyethylenglykolether durch ein 1:1-Gemisch aus Paraffinöl und einem Laurylether des Dicyclopentenols ersetzt. Der für das Mahlen der Paste aufzuwendende Energiebedarf war gegenüber Beispiel 4 um ca. 20 % geringer. Die Viskosität betrug 74 Pa.s. Weiterhin war die Neigung zur Schaumbildung des auf Anwendungskonzentration verdünnten Paste gegenüber Beispiel 4 noch weiter verringert.

6. Der Ansatz enthielt die folgenden flüssigen Bestandteile (in Gew.-%):

22 % Oleylalkohol-Cetylalkohol(1:1) + 1,5 PO + 6 EO

6 % Polyethylenglykol 400

Die Zusammensetzung der Feststoffe einschließlich Na-Dodecylbenzolsulfonat entsprach den Angaben in Beispiel 4. Die auf eine mittlere Korngröße von 18,2 µm gemahlene, eine Viskosität von 82 Pa.s aufweisende Paste war lagerstabil und gut förderbar. Ihre Schaumneigung bei Anwendungskonzentration war minimal. Außerdem zeichnete sich das Waschmittel durch eine verbesserte Ausspülbarkeit in der Nachspülphase aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Dosieren von Waschmitteln; wobei

A) ein pastenförmiges, strukturviskoses, phosphatreduziertes bis phosphatfreies Waschmittel, das von Wasser, organischen Lösungsmitteln und hydrotropen Verbindungen im wesentlichen frei ist, bestehend aus einer im Temperaturbereich unterhalb 10 °C flüssigen Phase, die aus 15 bis 36 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an nichtionischen Tensiden aus der Klasse der Polyglykoletherverbindungen gebildet wird, sowie einer darin dispergierten festen, partikelförmigen Phase, die aus Waschalkalien, sequestrierend wirkenden Verbindungen und sonstigen Waschmittelbestandteilen sowie gegebenenfalls anionischen Tensiden gebildet wird, wobei das pastenförmige Waschmittel eine Viskosität, gemessen bei 20 °C nach Brookfield 6/10 (Spindel Nr.6 bei 10 Umdrehungen pro Minute), im Bereich von 20 Pa.s bis 1000 Pa.s aufweist und thixotrop ist, ferner

B) ein druckfester Behälter für das pastenförmige Waschmittel, bestehend aus einem Hohlzylinder, der einseitig mit einer in Richtung der Zylinderachse innerhalb des Behälters verschiebbaren Platte verschlossen ist und an seiner Gegenseite eine Austrittsöffnung und ein lösbares Verbindungselement aufweist, mit dem der Behälter an die Vorrichtung (C) angeschlossen werden kann, und

C) eine in Abhängigkeit von der eingespeisten Wassermenge oder der Konzentration der Waschlauge gesteuerte Dosiervorrichtung, bestehend aus einem auf die verschiebbare Verschlußplatte des Behälters einwirkenden Druckstempel und einer mit der Austrittsöffnung des Behälters über das lösbare Verbindungselement verbundenen Austrittsdüse für das pastenförmige Mittel, wobei die Austrittsdüse, die mit einer steuerbaren Absperrung versehen sein kann, innerhalb der Einspülkammer der Waschmaschine so angeordnet ist, daß sich ihre Mündung im Bereich des Sprühstrahls bzw. einer erhöhten Turbulenz des eingespeisten Wassers befindet, verwendet werden.

2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pastenförmige Waschmittel (A) 18 bis 30 und insbesondere 20 bis 25 Gew.-% an flüssigen nichtionischen Tensiden enthält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das pastenförmige Mittel bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Sulfonat-Tensids aus der Klasse der C_{10-13}-Alkylbenzolsulfonate, C_{11-15}-Alkansulfonate, C_{12-18}-alpha-Olefinsulfonate, alpha-Sulfofettsäuren und deren Ester sowie bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% einer C_{12-18}-Seife enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Natriummetasilikat in Anteilen von 35 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-% enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der dispergierten partikelförmigen Phase zwischen 5 und 40 µm liegt, wobei höchstens 10 % der Teilchen eine Korngröße von mehr als 80 µm aufweisen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Brookfield (6/10 bei 20 °C) gemessene Viskosität des pastenförmigen Mittels 30 bis 300 Pa.s beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die innerhalb des Behälters (B) verschiebbare Platte als flacher Kolben ausgebildet ist und daß das im Bereich der Austrittsöffnung des Behälters angebrachte Verbindungselement aus einem Schraubgewinde oder einem Bajonettverschluß oder einer Nut oder einem umlaufenden Ring besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsöffnung wie ein Tubenkopf gestaltet ist und die verschiebbare Platte innenseitig mit einem zylindrischen oder konischen Ansatz versehen ist, der bei der am weitesten vorgeschobenen Stellung der Platte in den Austrittsstutzen der Tubenöffnung hineinragt.

9. Verfahren nach einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckstempel der Dosiervorrichtung (C) einen ständigen Druck auf die bewegliche Platte des Behälters (B) ausübt und die Dosierung der Paste in den Einspülbehälter der Waschmaschine mittels einer regelbaren Absperrvorrichtung erfolgt, die zwischen dem Verbindungselement und der Austrittsdüse der Dosiervorrichtung angeordnet ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung der Absperrvorrichtung in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Waschlauge erfolgt.

Claims

1. A process for dosing detergents, characterized by the use of
   A) a paste-form, pseudoplastic, phosphate-reduced to phosphate-free detergent which is substantially free from water, organic solvents and hydrotropic compounds, consisting of a phase liquid at temperatures below 10 °C, which is formed of 15 to 36% by weight, based on the detergent, of nonionic surfactants selected from the class of polyglycol ether compounds, and of a solid particulate phase dispersed therein which is formed of washing alkalis, sequestering compounds and other detergent constituents and, optionally, anionic surfactants, the paste-form detergent having a Brookfield 6/10 viscosity (No. 6 spindle at 10 r.p.m.) at 20 °C in the range from 20 Pa.s to 1,000 Pa.s and being thixotropic,
   B) a pressure-tight container for the paste-form detergent consisting of a hollow cylinder which is closed at one end by a plate displaceable axially of the cylinder in the container and which, at its other end, has an outlet opening and a releasable connecting element by which the container can be coupled to the unit (C),
   C) a dosing unit controlled in dependence upon the amount of water flowing in or upon the concentration of the wash liquor and consisting of a plunger acting on the displaceable closure plate of the container and of an outlet nozzle for the paste-form detergent connected to the outlet opening of the container through the releasable connecting element, the outlet nozzle which can be provided with a controllable shutoff element being arranged in the dispensing compartment of the washing machine in such a way that its orifice is situated in the vicinity of the spray jet or in the vicinity of high turbulence of the inflowing water.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the paste-form detergent (A) contains 18 to 30% by weight and, more preferably, 20 to 25% by weight of liquid non-ionic surfactants.

3. A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the paste-form detergent contains up to 4% by weight and preferably from 0.5 to 2.5% by weight of a sulfonate surfactant from the group of C_{10-13} alkyl benzenesulfonates, C_{11-15} alkanesulfonates, C_{12-18} α-olefin sulfonates, α-sulfofatty acids and esters thereof and up to 1% by weight and preferably up to 0.5% by weight of a C_{12-18} soap.

4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the detergent contains 35 to 70% by weight and preferably 40 to 65% by weight of sodium metasilicate.

5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the mean particle size of the dispersed particulate phase is between 5 and 40 μm, at most 10% of the particles being larger than 80 μm in size.

6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the Brookfield viscosity (6/10) of the paste-form detergent at 20 °C is in the

range from 30 to 300 Pa.s.

7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the displaceable plate in the container (B) is in the form of a flat plunger and in that the connecting element arranged at the outlet opening of the container consists of a screwthread or a bayonet closure or a groove or an encircling ring.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the outlet opening is in the form of a tube head and the displaceable plate is provided on its inside with a cylindrical or conical projection which, in the position of maximum displacement of the plate, projects into the outlet nozzle of the tube opening.

9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that the plunger of the dozing unit (C) applies a constant pressure to the displaceable plate of the container (B) and the paste is dosed into the dispensing compartment of the washing machine by means of a controllable shutoff element arranged between the connecting element and the outlet nozzle of the dosing unit.

10. A process as claimed in claim 9, characterized in that the shutoff element is controlled in dependence upon the electrical conductivity of the wash liquor.

Revendications

1. Procédé de dosage de détergents ; dans lequel on utilise:

A) un détergent pâteux, de structure visqueuse, de teneur en phosphates réduite jusqu'à exempt de phosphates, qui est essentiellement exempt d'eau, de solvants organiques et de composés hydrotropes, composé d'une phase liquide dans la gamme des températures inférieures à 10 °C, qui est constituée de 15 à 36 % en poids, par rapport à l'agent de tensioactifs non ioniques de la classe des composés de polyglycoléthers, ainsi que d'une phase solide dispersée dans la première sous la forme de particules, qui est formée d'alcalis de lavage, de composés agissant par séquestration et de composants de détergents habituels ainsi qu'éventuellement de tensioactifs anioniques, le détergent sous forme pâteuse comportant une viscosité, mesurée à 20 °C selon Brookfield 6/10 (Spindel n° 6 à 10 tours/minute) située dans la zone de 20 Pa.s à 1000 Pa.s et étant thixotrope ; en outre,

B) un réservoir résistant à la pression destiné au détergent sous forme pâteuse, composé d'un cylindre creux, qui est fermé d'un côté par une plaque coulissant dans le sens de l'axe du cylindre à l'intérieur du récipient et comportant sur sa face opposée une ouverture de sortie et un élément de liaison détachable, avec lequel le réservoir peut être raccordé au dispositif (C), et

C) un dispositif de dosage commandé en fonction de la quantité d'eau alimentée ou de la concentration de la lessive, se composant d'un poinçon de compression agissant sur la plaque de fermeture coulissante du récipient et d'une buse de sortie reliée à l'ouverture de sortie du récipient par l'élément de liaison détachable, destinée à l'agent pâteux, dispositif dans lequel la buse de sortie, qui peut être munie d'une obturation réglable est disposée à l'intérieur d'une chambre de lavage de la machine à la-ver, de façon que son ouverture se trouve dans la zone du jet projeté ou d'une forte turbulence de l'eau introduite.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le détergent sous forme pâteuse (A) contient de 18 à 30 et en particulier de 20 à 25 % en poids de tensioactifs non ioniques liquides;

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent sous forme pâteuse contient jusqu'à 4 % en poids, de préférence de 0,5 à 2,5 % en poids d'un tensioactif sulfonaté de la classe des alkylbenzènsulfonate en C_{10-13}, des alcansulfonates en C_{11-15}, des sulfonates d'oléfine alpha en C_{12-18}, des acides gras sulfo alpha et de leurs esters ainsi que jusqu'à 1% en poids de préférence jusqu'à 0,5 % en poids d'un savon en C_{12-18}.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent contient du métasilicate de sodium en proportion de 35 à 70 % en poids, de préférence de 40 à 65 % en poids.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la grandeur moyenne de grain de la phase sous forme de particules dispersée se situe entre 5 et 40 µm, tandis qu'au maximum 10 % des particules ont une grandeur de grain supérieur à 80 µm.

6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la viscosité mesurée selon

Brookfield (6/10 à 20 °C) de l'agent sous forme de pâte atteint 30 à 300 Pa.s.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la plaque coulissant à l'intérieur du récipient (B) est réalisée comme un piston plat et en ce que l'élément de liaison appliqué dans la zone de l'ouverture de sortie du réservoir se compose d'un filetage de vis ou d'une fermeture à baïonnette ou d'une rainure ou d'un anneau circulaire.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'ouverture de sortie est réalisée comme une tête de tube et la plaque coulissante est munie du côté intérieur d'un embout cylindrique ou conique, qui dépasse dans le cas de la position poussée au plus loin de la plaque, dans l'ajutage de sortie de l'ouverture du tube.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le poinçon de compression du dispositif de dosage (C) exerce une pression constante sur la plaque mobile du récipient (B) et le dosage de la pâte a lieu dans le récipient de lavage de la machine à laver au moyen d'un dispositif d'arrêt réglable, qui est disposé entre l'élément de liaison et la buse de sortie du dispositif de dosage.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la régulation du dispositif d'arrêt a lieu en fonction de la conductibilité électrique de la lessive.