

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 373 483  
A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89122421.4**

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/39, C11D 1/831,  
C11D 10/04**

22

Anmeldetag: **05.12.89**

30

Priorität: **14.12.88 DE 3842007**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.06.90 Patentblatt 90/25**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**GR**

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)**

72

Erfinder: **Trabitzsch, Uwe, Dr.  
Rosendalstrasse 79  
D-4030 Ratingen-Homburg(DE)  
Erfinder: **Amberg, Günther  
Bahnhofstrasse 38  
D-4040 Neuss 22(DE)  
Erfinder: **Schulz, Paul, Dr.  
Auf dem Scheid 35  
D-5600 Wuppertal 1(DE)  
Erfinder: **Paillau, Jean-Marie  
98 Residence Elysee 2  
F-78170 La Celle Saint Cloud(FR)********

54

**Flüssiges bis pastöses, bleichmittelhaltiges Waschmittel.**

57

Die Erfindung betrifft ein flüssiges bis pastöses, phosphatfreies Waschmittel mit einem jeweils auf das Waschmittel bezogenen Gehalt an (A) 20 bis 35 Gew.-% einer Tensidkomponente der Zusammensetzung (A1) 1 bis 4 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der Klasse der Sulfonate und der Seifen, (A2) 16 bis 34 Gew.-% an nichtionischen Tensiden mit einem Stockpunkt von höchstens 10 °C, (B) 10 bis 35 Gew.-% an komplexierend wirkenden bzw. Erdalkalimetallionen bindenden Buildersalzen, (C) 15 bis 40 Gew.-% Natriummetasilikat, (D) 8 bis 25 Gew.-% an bleichend wirkenden Persalzen, (E) bis zu 15 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen, (F) weniger als 3 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten (B + C) = 30 bis 60 Gew.-% beträgt.

**EP 0 373 483 A1**

# Flüssiges bis pastöses, bleichmittelhaltiges Waschmittel

Die Erfindung betrifft ein phosphatfreies, flüssiges bis pastöses Waschmittel, das aufgrund seiner speziellen Tensidzusammensetzung, einer stark alkalischen, phosphatfreien Builderkomponente und einem Gehalt an Bleichmitteln in erster Linie zum Einsatz in gewerblichen Wäschereien bestimmt ist.

Pastöse, im wesentlichen wasserfreie Waschmittel mit einem Gehalt an bleichend wirkenden Perverbindungen sind bekannt. In DE 12 79 878 (GB 12 05 711) ist ein pastöses Mittel beschrieben, dessen flüssige Phase aus nichtionischen Tensiden und niederen Alkoholen besteht. Als Gerüstsalze werden Natriumtripolyphosphat (TPP) und Soda, als Bleichmittel Natriumperborat-monohydrat eingesetzt. Um ein Entmischen der Pasten bei der Lagerung zu vermeiden, werden die Feststoffe fein gemahlen und dem Mittel zusätzlich Suspensionsstabilisatoren in Form feinteiliger Kieselsäure zugesetzt. Aus DE 22 33 771 (US 3 850 831) sind Waschpasten bekannt, die als flüssige Phase Gemische aus nichtionischen Tensiden und Polyolen und als Gerüstsalze Phosphate, Citrat und Nitrilotriacetat enthalten. Auch Wasserglas, d.h. ein schwach alkalisch reagierendes Silikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,3$ , kann anwesend sein. Als Perverbindung kommt Perborat in Frage.

EP 30 096 lehrt, daß man die Feststoffe, bestehend aus Gerüstsalzen und Persalzen, auf Korngrößen unter  $10\ \mu\text{m}$  vermahlen muß, um ein Entmischen der Pasten während der Lagerung zu vermeiden. Die Gerüstsalze bestehen im wesentlichen aus Polyphosphaten. Auch Metasilikate und organische Buildersalze können anwesend sein, jedoch werden hierzu keine näheren Angaben gemacht. Die Tensidkomponente besteht ausschließlich aus flüssigen nichtionischen Tensiden. Anionische Tenside sind in den Pasten nicht enthalten. Für die hohen Anforderungen in gewerblichen Wäschereien hinsichtlich einwandfreier Waschergebnisse gegenüber den unterschiedlichsten Anschmutzungen bei möglichst kurzen Waschzeiten im Interesse einer hohen Ausnutzung der aufwendigen Waschanlagen sind die Mittel unbefriedigend.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht hier eine wesentliche Verbesserung. Dabei war zu berücksichtigen, daß die Mittel während des Waschprozesses und auch im Nachspülgang möglichst wenig schäumen, da eine hohe Schaumentwicklung nicht nur zu Betriebsstörungen durch ausfließende Lauge führt, sondern auch schlechtere Waschergebnisse liefert, da ein hohes Schaumpolster die notwendige mechanische Bearbeitung des Waschgutes dämpft. Weiterhin ist im Interesse einer minimalen Abwasserbelastung eine weitgehende Phosphatfreiheit anzustreben. P-freie Waschmittel erfordern jedoch gegenüber P-haltigen Mitteln ein geändertes Gesamtkonzept, um einen Abfall des Reinigungsvermögens zu vermeiden. Bei pulverförmigen Waschmitteln ist diese Entwicklung schon weit fortgeschritten, während bei pastösen Mitteln die Probleme wegen der beschränkten Auswahlmöglichkeit hinsichtlich der brauchbaren Rohstoffe sehr viel größer sind. Im gewerblichen Bereich verdienen jedoch flüssige bzw. pastöse Mittel den Vorzug, da sie sich automatisch dosieren lassen.

Die nachfolgende Erfindung beschreibt einen Weg, wie sich die aufgezeigten Probleme vorteilhaft lösen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges bis pastöses, phosphatfreies Waschmittel mit einem jeweils auf das Waschmittel bezogenen Gehalt an

(A) 20 bis 35 Gew.-% einer Tensidkomponente der Zusammensetzung

(A1) 1 bis 4 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der Klasse der Sulfonate und der Seifen,

(A2) 16 bis 34 Gew.-% an nichtionischen Tensiden mit einem Stockpunkt von höchstens  $10^\circ\text{C}$ ,

(B) 10 bis 35 Gew.-% an komplexierend wirkenden bzw. Erdalkalimetallionen bindenden Buildersalzen,

(C) 15 bis 40 Gew.-% Natriummetasilikat,

(D) 8 bis 25 Gew.-% an bleichend wirkenden Persalzen,

(E) bis zu 15 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen,

(F) weniger als 3 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten (B + C) = 30 bis 60 Gew.-% beträgt.

Als Bestandteile der Tensidkomponente (A1) eignen sich Alkylbenzolsulfonate mit linearer, 10 bis 13 C-Atome aufweisender Alkylkette, Alkansulfonate mit 12 bis 16 C-Atomen, wie sie durch Sulfochlorierung bzw. Sulfoxidation von n-Paraffinen und anschließende Überführung in die Alkalisalze erhältlich sind, und in Alphastellung sulfonierte Fettsäureester und fettsaure Salze, die sich von gesättigten  $\text{C}_{12-18}$ -Fettsäuren und von  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoholen, vorzugsweise Methylalkohol, ableiten. Bevorzugte Sulfonattenside sind Alkylbenzolsulfonate.

Als weitere Bestandteile eignen sich Seifen von gesättigten bzw. einfach ungesättigten  $\text{C}_{12-22}$ -Fettsäuren, insbesondere  $\text{C}_{12-18}$ -Fettsäuren und Fettsäuregemischen, beispielsweise von Cocos-, Talg- oder Rübölfettsäuren.

Die Tenside der Gruppe (A1) liegen als Alkalisalze, vorzugsweise als Natriumsalze vor. Ihr Anteil, bezogen auf das Mittel, beträgt vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-%. Als besonders geeignet haben sich Gemische von Alkylbenzolsulfonat und Seifen erwiesen, wobei in diesem Falle der Gehalt der Mittel an Alkylbenzolsulfonat 1 bis 2,8 Gew.-% und an Seifen 0,2 bis 1,5 Gew.-% beträgt. Überraschend hat sich  
 5 gezeigt, daß die Alkylbenzolsulfonate ungeachtet ihres geringen Anteils an der gesamten Tensidkomponente die Waschkraft der Mittel gegenüber einer reinen Nonionic-Formulierung ganz erheblich steigert. Andererseits führt die Anwesenheit der als sehr schaumaktiv bekannten Sulfonattenside nicht zu einer störenden Zunahme des Schäumens bei der Anwendung.

Die Komponente (A2) besteht aus alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten linearen Alkoholen bzw.  
 10 deren Gemischen mit in 2-Stellung methylverzweigten Alkoholen (Oxo-Alkoholen) mit 10 bis 18 C-Atomen, wobei solche mit 18 C-Atomen überwiegend einfach ungesättigt sind, d.h. überwiegend aus Oleylalkohol bestehen. Die Zahl der Ethylenglykolethergruppen (EO) beträgt 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 und soll in Bezug auf den Alkoholrest so abgestimmt sein, daß die Ethoxylate bzw. Ethoxylatgemische einen Stockpunkt von höchstens 10 °C, vorzugsweise von unter 8 °C aufweisen. Gut brauchbar sind auch Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel  $R-(PO)_x-(EO)_y$ , in der PO für einen Propylenglykoletherrest, x für die  
 15 Zahlen 1 bis 2 und y für die Zahlen 3 bis 10 stehen. Besonders geeignete Nonionics aus dieser Klasse sind  $C_{10-14}$ -Cocosalkohole mit 3 - 8 EO, Oleylalkohol mit 5 - 10 EO, bzw. mit 1 - 2 PO und 4 - 8 EO,  $C_{10-14}$ -Oxoalkohole mit 3 - 8 EO und  $C_{12-15}$ -Oxoalkohole mit 3 - 7 EO, sowie deren Gemische.

Der Anteil der Tensidkomponente (A2) im Mittel beträgt 16 bis 34 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 30  
 20 Gew.-%. Die Gesamtmenge der Tenside beträgt 20 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 22 bis 33 Gew.-%.

Die Komponente (B) besteht aus wasserlöslichen oder auch wasserunlöslichen Buildersubstanzen, die Erdalkalimetallionen und ggf. auch Schwermetallionen zu binden bzw. zu sequestrieren vermögen.

Als wasserunlösliche Buildersubstanz eignen sich hydratisierte, feinkristalline, synthetische Zeolithe vom Typ NaA. Geeignete Zeolithe weisen praktisch kein Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen  
 25 vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben in DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an Zeolithen soll im Interesse einer ausreichenden Fließfähigkeit der Paste vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-% nicht überschreiten.

Besonders geeignete, der Komponente (B) zuzurechnende Buildersubstanzen, die entweder allein oder  
 30 im Gemisch mit den vorgenannten Zeolithen eingesetzt werden, sind polyanionische, organische Komplexierungsmittel, deren Anteil vorzugsweise insgesamt 10 bis 20 Gew.-% beträgt. Geeignet sind Nitrilotriessigsäure (NTA) und Polyphosphonsäuren in Form der Natriumsalze, wie Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP), Aminotrimethylenphosphonsäure (ADTMP) und insbesondere der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP). Vorzugsweise enthält  
 35 das Mittel 3 bis 8 Gew.-% NTA (Na-Salz) und 0,5 bis 4 Gew.-% HEDP (Na-Salz). Weiterhin zählen zu dieser Komponente polymere bzw. copolymere Carbonsäuren in Form der Natrium- oder Kaliumsalze, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homo polymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw.  
 40 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 60 Molprozent, vorzugsweise weniger als 50 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B 1  
 45 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. Der Gehalt der Mittel an derartigen (Co-)Polymeren beträgt, auf Natriumsalze bezogen, bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%.

50 Die Komponente (C) besteht aus Natriummetasilikat, das ein  $Na_2O : SiO_2$ -Verhältnis von 1 : 0,8 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 aufweist. Das Natriumsilikat kommt als wasserfreies Salz zum Einsatz. Sein Anteil beträgt vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%.

Als Komponente (D) kommen Persalze bzw. Perhydratsalze in Frage, wie Natriumperborat-tetrahydrat, Natriumperborat-monohydrat und Natriumpercarbonat. Bevorzugt wird Natriumperborat-monohydrat eingesetzt.  
 55 Der Gehalt der Mittel an derartigen Perverbindungen beträgt 8 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%.

Der Bestandteil (E) umfaßt bekannte nichtionische oder anionische Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung. Besonders geeignet sind Celluloseether, wie Na-Carboxymethylcellulose und deren Gemische

mit anderen Celluloseethern, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Mischether, wie Methyl-hydroxyethylcellulose, Methyl-carboxymethylcellulose oder Ethyl-hydroxyethylcellulose. Celluloseether und (Co-)Polymere können mit Vorteil gemeinsam verwendet werden. Als besonders brauchbar haben sich Gemische der Carboxymethylcellulose mit Methylcellulose oder Methyl-hydroxyethylcellulose erwiesen. Der Gehalt der Mittel an Vergrauungsinhibitoren beträgt bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%.

Als weitere nichttensidische bzw. nicht als Gerüststoff wirkende Bestandteile der Komponente (E) kommen Enzyme, Duftstoffe und übliche optische Aufheller in Frage, insbesondere optische Aufheller mit Substantivität für Cellulosefasern (Baumwolle) aus der Klasse der substituierten Bis-triazinylstilben-disulfonsäuren und der sulfonierten Distyryle, die üblicherweise in Anteilen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt werden.

Darüber hinaus können den Pasten noch Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit zugesetzt werden. Hierzu zählen bekannte Hydrotrope, wie Alkylbenzosulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen in einer oder zwei Alkylketten in Form der Natriumsalze, wie Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonat. Brauchbar sind ferner Lösungsmittel, wie niedere Alkohole und Etheralkohole sowie Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 1 000. Der Anteil an Polyglykolen kann bis 10 Gew.-% betragen. Alkohole können in gleicher Menge eingesetzt werden, sie sind jedoch weniger bevorzugt.

Der Wassergehalt der Mittel soll möglichst gering sein, da freies Wasser die Viskosität der Mittel erhöht und somit die Verarbeitung und die Dosierung der Mittel erschwert. Wassergehalte von 2 Gew.-% oder weniger sind daher besonders bevorzugt.

Die Herstellung der Mittel erfolgt durch Mischen und Homogenisieren der festen, feinteiligen Bestandteile mit den flüssigen nichtionischen Tensiden (Komponenten A2), insbesondere mit dem flüssigen Tensidgemisch (Komponente A). Überraschenderweise wurde festgestellt, daß auch die festen Alkylbenzolsulfonate etwa zur Hälfte ihres Anteils sich wie flüssige Bestandteile verhalten und somit das Einarbeiten hoher Feststoffanteile begünstigen. Zweckmäßigerweise wird das Gemisch anschließend vermahlen, beispielsweise in einer Kolloidmühle bzw. auf einem Walzenstuhl, so daß die Korngröße der suspendierten Feststoffe zwischen 5 und 80 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm liegt. Der Anteil grober Teilchen (über 80 µm) soll bevorzugt unter 20, insbesondere unter 5 Gew.-% liegen.

Die Mittel werden im allgemeinen in einer Konzentration von 4 bis 12 g/l, vorzugsweise 5 bis 10 g/l eingesetzt, wobei zweckmäßigerweise enthärtetes, d.h. auf einen Härtegrad von weniger als 2 °dH, insbesondere weniger als 1 °dH enthärtetes Wasser, zum Ansetzen der Waschlauge verwendet wird.

Die Mittel zeichnen sich durch ein hohes Wasch- und Bleichvermögen und eine geringe, nicht störende Schaumentwicklung bei der Anwendung aus. Überraschend hat sich gezeigt, daß die Mittel auch bei langdauernder Lagerung unter wechselnden Klimabedingungen außerordentlich stabil gegen Sauerstoffverlust und gegen Entmischung sind. Sie eignen sich aufgrund ihrer günstigen rheologischen Eigenschaften gut zum Einsatz in automatischen Dosieranlagen, da sie unter Einwirkung von Scherwirkungen niedrigviskos und gut förderbar, im Ruhezustand jedoch höherviskos und damit lagerbeständig sind.

## Beispiele

Die Zusammensetzung der Mittel ist Tabelle 1 zu entnehmen. Es bedeuten:

ABS = Natriumsalz einer linearen C<sub>10-13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure (mittlere Alkylkettenlänge C<sub>11,8</sub>)

Seife = Natriumseife aus hydrierten Talgfettsäuren

CA-3EO = Cocosalkohol C<sub>12-14</sub> mit 3EO

OA-3EO = Oxoalkohol C<sub>12-15</sub> mit 3EO

OA-6EO = Oxoalkohol C<sub>12-15</sub> mit 6EO

OA-7EO = Oxoalkohol C<sub>12-15</sub> mit 7EO

CO-1/6 = Cetyl-Oleylalkohol mit 55 % Anteil Oleylalkohol + 1 PO + 6EO

Das Metasilikat wies die Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:1 auf. Das Perborat wurde in Form des Monohydrats eingesetzt. Das Copolymere setzte sich aus Acrylsäure und Maleinsäure (3:1) zusammen und wies ein Molekulargewicht von ca. 70 000 auf. Der Celluloseether bestand aus einem 2:1-Gemisch aus Na-Carboxymethylcellulose und Methylhydroxyethylcellulose (Hydroxyethyl-Gehalt 0,8 Gew.-%). Als optische Aufheller kam das Na-Salz der 4,4'-Bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure zum Einsatz. Das Wasser entstammte dem Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Rohstoffe. Polydiol war ein Polyethylenglykol mit dem Molekulargewicht 400. Die in der Tabelle angegebenen Gehalte bedeuten Gewichtsprozente.

Tabelle 1

Komponente	Bestandteile	Beispiel				
		1	2	3	4	5
A1	ABS Seife	2 0,4	2 0,4	2 0,4	2,2 0,3	1,8 0,6
A2	OH-6EO OA-3EO OA-7EO CA-3EO CO-1/6	17,5 2,5 - - -	- - - - 30	- 10 20 - -	- 10 20 - -	- - - 20 5
B	Zeolith NTA HEDP Copolymer	- 5 2,5 7,5	- 5 2,5 7,5	- 5 2 8	20 - 2,5 7,5	15 3 2 5
C	Metasilikat	32,2	30,2	30,3	15,2	35
D	Perborat	20	20	20	15	10
E	Cellulose-ether Aufheller Polydiol	2 0,3 8	2 0,3 -	2 0,2 -	2 0,3 5	2 0,3 -
F	Wasser	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3

Die Stabilität des Aktivsauerstoffs und die Entmischungstendenz wurden unter verschiedenen Lagerbedingungen getestet und zwar:

- a) bei 22 °C Raumtemperatur,
- b) in der Klimakammer bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit,
- c) im Wechselklima abwechselnd bei + 40 °C und - 10 °C.

In allen Fällen betrug der Aktivsauerstoffgehalt der getesteten Proben nach 8 Wochen noch 100 % des Ausgangswertes. Ein Entmischen hatte nicht stattgefunden.

#### Waschversuche

Eine Waschmaschine (Typ Frista<sup>(R)</sup>) wurde mit leicht verschmutzter Füllwäsche (einmal benutzte Bett- und Tischwäsche) und Testlappen mit folgenden Anschmutzungen beladen:

- S1 Staub-Wollfett auf Baumwolle,
- S2 Blut auf Baumwolle,
- S3 Milchkakao auf Baumwolle,
- S4 Staub-Hautfett auf veredelter Baumwolle,
- S5 Staub-Hautfett auf Mischgewebe aus veredelter Baumwolle und Polyester,
- S6 Staub-Wollfett auf Mischgewebe (wie S5),
- S7 Rotwein auf Baumwolle,
- S8 Tee auf Baumwolle.

Die Wäschemenge betrug 7,5 kg, die Wasserhärte 0 °dH, Normalprogramm (ohne Vorwäsche), Waschmittelkonzentration 4 g/l, 5 Minuten bei 40 °C und 15 Minuten bei 90 °C, dreimaliges Nachspülen.

Die prozentuale Remission (gegen Weißstandard) wurde photometrisch ausgewertet. Die Zahlenwerte sind Mittelwerte aus 3 Parallelbestimmungen (Streuung 2 %). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich V wurde ein ähnlich zusammengesetztes, pastenförmiges Waschmittel des Handels getestet, das keine anionischen Tenside enthielt.

Tabelle 2

Anschmutzung	% Remission				
	1	2	3	4	V
S1	76,4	81,1	80,3	77,1	71,7
S2	56,1	62,6	58,1	58,2	45,8
S3	85,2	86,0	85,5	83,5	80,6
S4	81,5	80,6	80,2	81,2	80,4
S5	71,3	72,0	75,5	72,1	70,2
S6	76,4	80,2	78,3	75,3	70,1
S7	82,5	83,2	82,8	81,8	80,6
S8	80,1	83,0	80,5	79,8	78,3

Die Schaumentwicklung war in allen Fällen gering, d.h. das Schaumniveau lag im Hauptwaschgang maximal 8 bis 10 cm über dem Flüssigkeitsniveau und im 1. Nachspülgang 4 bis 6 cm über dem Flüssigkeitsniveau. Im 3. Nachspülgang war keine Schaumentwicklung mehr sichtbar.

### Ansprüche

1. Flüssiges bis pastöses, phosphatfreies Waschmittel mit einem jeweils auf das Waschmittel bezogenen Gehalt an
  - (A) 20 bis 35 Gew.-% einer Tensidkomponente der Zusammensetzung
  - (A1) 1 bis 4 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der Klasse der Sulfonate und der Seifen,
  - (A2) 16 bis 34 Gew.-% an nichtionischen Tensiden mit einem Stockpunkt von höchstens 10 ° C,
  - (B) 10 bis 35 Gew.-% an komplexierend wirkenden bzw. Erdalkalimetallionen bindenden Buildersalzen,
  - (C) 15 bis 40 Gew.-% Natriummetasilikat,
  - (D) 8 bis 25 Gew.-% an bleichend wirkenden Persalzen,
  - (E) bis zu 15 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen,
  - (F) weniger als 3 Gew.-% Wasser,
 mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten (B + C) = 30 bis 60 Gew.-% beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (A1) 1,5 bis 3 Gew.-% beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A1) aus 1 bis 2,8 Gew.-% C<sub>10-13</sub>-Alkylbenzolsulfonat und zu 0,2 bis 1,5 Gew.-% an Seifen aus gesättigten bzw. einfach ungesättigten C<sub>12-22</sub>-Fettsäuren zusammengesetzt ist.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A2) aus alkoxylierten, gesättigten oder einfach ungesättigten linearen bzw. in 2-Stellung methylverzweigten C<sub>10-18</sub>-Alkoholen mit 2 bis 10 Ethylenglykoethergruppen oder deren Gemische besteht, und daß deren Anteil 18 bis 30 Gew.-% beträgt.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Stockpunkt der Komponente A2 unter 8 ° C liegt.
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) feinkristalline Zeolithe vom Typ NaA enthält, wobei deren Anteil nicht mehr als 25 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure (NTA) und/oder das Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und/oder das Natriumsalz des Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure enthält, wobei deren Anteil insgesamt 10 bis 20 Gew.-% beträgt.
8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) die Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:0,9 bis 1:1,1 aufweist, wobei deren Anteil 20 bis 35 Gew.-% beträgt.
9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (D) aus Natriumperboratmonohydrat besteht, wobei dessen Anteil 10 bis 20 Gew.-% beträgt.
10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sein

Wassergehalt weniger als 2 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen bis pastösen, phosphatfreien Waschmittels mit einem jeweils auf das Waschmittel bezogenen Gehalt an (A) 20 bis 35 Gew.-% einer Tensidkomponente der Zusammensetzung (A1) 1 bis 4 Gew.-% an anionischen Tensiden aus der Klasse der Sulfonate und der Seifen, (A2) 16 bis 34 Gew.-% an nichtionischen Tensiden mit einem Stockpunkt von höchstens 10 °C, (B) 10 bis 35 Gew.-% an komplexierend wirkenden bzw. Erdalkalimetallionen bindenden Buildersalzen, (C) 15 bis 40 Gew.-% Natriummetasilikat, (D) 8 bis 25 Gew.-% an bleichend wirkenden Persalzen, (E) bis zu 15 Gew.-% an sonstigen Waschmittelbestandteilen, (F) weniger als 3 Gew.-% Wasser, mit der Maßgabe, daß die Summe der Komponenten (B + C) = 30 bis 60 Gew.-% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feststoffe (B) bis (E) in der flüssigen Komponente (A) dispergiert und auf eine Teilchengröße zwischen 5 und 80 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm vermahlt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EP 89 12 2421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2145644 (MO OCH DOMSJO AB.) * das ganze Dokument *	1-10	C11D3/39 C11D1/831 C11D10/04
D	& DE-A-3850831 ---		
A	GB-A-2195125 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) * das ganze Dokument *	1-10	
A	FR-A-2262108 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) * Seite 12, Zeile 22 - Seite 17, Zeile 21; Ansprüche 1-14 *	1-10	
A	EP-A-0228011 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) * das ganze Dokument *	1	
A	EP-A-0150532 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * Beispiele *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 MAERZ 1990	Prüfer TETAZ F.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	