



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 929 630 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: **C11D 1/825**, C11D 17/00,
C11D 3/20, C11D 1/83

(21) Anmeldenummer: **97944804.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/04690

(22) Anmeldetag: **28.08.1997**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/10049 (12.03.1998 Gazette 1998/10)

(54) **PASTENFÖRMIGES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL**

PASTE-LIKE WASHING AND CLEANING AGENT

DETERGENT PATEUX

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

• **SHAMAYELI, Khalil**
D-40225 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **05.09.1996 DE 19636035**

(74) Vertreter: **Wacker, Manfred, Dr.**
Henkel KGaA,
TTP / Patentabteilung
40191 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29

(73) Patentinhaber: **HENKEL-ECOLAB GmbH & CO.**
OHG
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 356 707 EP-A- 0 374 472
EP-A- 0 730 023 WO-A-92/06166
DE-A- 4 332 849 FR-A- 2 254 635

(72) Erfinder:
• **MERZ, Thomas**
D-40723 Hilden (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).

EP 0 929 630 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft pastenförmige Wasch- und Reinigungsmittel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Im Haushalt eingesetzte Waschmittel sind auf die dort vorkommenden Bedürfnisse abgestimmt; so sind sie normalerweise pulverförmig oder hinreichend flüssig, um sich problemlos ausgießen und dosieren zu lassen. Da auch derartige Flüssigwaschmittel innerhalb relativ weiter Temperaturbereiche lagerstabil sein sollen, werden häufig Zusätze von organischen Lösungsmitteln und/oder Hydrotropen zugesetzt, die allerdings selbst keinen Beitrag zum Waschbeziehungsweise Reinigungsergebnis liefern und aus diesem Grund unerwünscht sind. Eine Möglichkeit zur Umgehung eventueller Dosierprobleme mit nicht hinreichend flüssigen Mitteln wird in der europäischen Patentanmeldung EP 253 151 A2 vorgeschlagen. Aus diesem Dokument sind flüssige, teilweise hochviskose Waschmittel auf Basis nichtionischer und anionischer Tenside bekannt, welche Polyethylenglycol als Hydrotrop enthalten und die vom Anwender nicht in flüssiger Form dosiert werden müssen, sondern portioniert in Beutel aus wasserlöslichem Material, zum Beispiel Polyvinylalkohol, abgepackt werden.

[0003] Das in der europäischen Patentschrift EP 295 525 B1 beschriebene pastenförmige Waschmittel besteht aus einer im Temperaturbereich unterhalb 10 °C flüssigen Phase, die aus nichtionischem Tensid gebildet wird, und einer darin dispergierten festen Phase bestimmter Korngröße, die aus Waschkalkalien, Sequestrierungsmitteln und gegebenenfalls Aniontensiden gebildet wird. Dafür werden Tenside beziehungsweise deren Gemische verwendet, deren Stockpunkt (Erstarrungspunkt) unterhalb 5 °C liegen muß, um eine Verfestigung der Paste bei niedrigen Transport- und Lagertemperaturen zu vermeiden. Diese Waschmittelpaste ist für gewerbliche Wäschereien bestimmt und ist derart fließfähig, daß sie über eine Absaugleitung mittels einer üblichen Förderpumpe gefördert werden kann. Es wurde allerdings festgestellt, daß derartige Pasten während ihrer Herstellung nicht immer befriedigend die Homogenität ihrer Inhaltsstoffe gewährleisten können und auch während der Lagerung häufig zum Entmischen neigen. Das Entmischen betrifft nicht nur die Separation der festen von den flüssigen Bestandteilen, sondern auch die Phasentrennung der flüssigen Inhaltsstoffe.

[0004] Aus der französischen Patentanmeldung FR 2 254 632 ist bekannt, daß Mischungen nichtionischer Tenside mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgrade gute Waschleistungen ergeben. Die europäische Patentanmeldung EP 0 356 707 beschreibt lagerstabile und gut wirksame pastenförmige Waschmittel, die 15-36 Gew.-% einer nichtionischen Tensidmischung, 35-70 Gew.-% einer Alkalitätskomponente und bis zu 4 Gew.-% Sulfonattensid enthalten. Ein weiteres pastenförmiges Waschmittel, welches als nichtionisches Tensid 40 bis 70 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen ethoxylierten Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 1 bis 8 sowie 20 bis 50 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen ethoxylierten und propoxylierten Fettalkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 bis 8 und einem mittleren Propoxylierungsgrad von 1 bis 6 sowie 1 bis 10 Gew.-% Seife enthält, wird in der internationalen Patentanmeldung WO 95/09229 beschrieben. Dieses pastenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel ist so strukturviskos, daß es bei Raumtemperatur unter Einwirkung der Schwerkraft nicht fließfähig ist, bei Scherung aber eine deutlich niedrigere Viskosität aufweist und dann unter Einwirkung der Schwerkraft fließfähig ist. Die Dosierung dieses pastenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels erfolgt vorzugsweise dadurch, daß das Mittel zur Erniedrigung der Viskosität der Scherung unterworfen wird und das dann fließfähige Mittel mittels Förderpumpen dosiert werden kann.

[0005] In neuerer Zeit wird auch in der gewerblichen Wäscherei die Forderung nach dem Verzicht auf als nicht ausreichend biologisch abbaubar empfundene Waschmittelinhaltsstoffe erhoben. Dieser Forderung ist besonders schwer nachzukommen, da an die Reinigungsleistung der Waschmittel im Vergleich zu den Bedingungen bei der Haushaltswäsche sehr viel höhere Ansprüche gestellt werden müssen. Dies gilt insbesondere für die ganz wesentlich zur Reinigungsleistung beitragenden tensidischen Inhaltsstoffe, bei denen synthetische Aniontenside, insbesondere vom Typ der sulfonierten Alkylbenzole, in dieser Hinsicht eine herausragende Rolle spielen.

[0006] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein pastenförmiges Waschmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei zur Verfügung zu stellen, das bei guter Lagerstabilität eine gute Waschleistung aufweist, obwohl es auf dafür normalerweise erforderliche synthetische Aniontenside vom Alkylbenzolsulfonat-Typ verzichtet.

[0007] Dies konnte im wesentlichen gelöst werden durch eine Optimierung der nichtionischen Tensidkomponente und den Einsatz von langkettigen Alkoholen und/oder langkettigen Alkylethern.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pastenförmiges Waschmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei, enthaltend nichtionisches Tensid, organischen und/oder anorganischen Builder, Alkalisierungsmittel, sowie gegebenenfalls Bleichmittel, Enzym, vergrauungsinhibierendes Polymer und/oder sonstige übliche Inhaltsstoffe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es frei von synthetischem Aniontensid des Alkylbenzolsulfonat-Typs ist und 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% eines ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel

I,



in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad m Werte von 1 bis 8 annehmen kann, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eines ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel II,



in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad n Werte von 3 bis 14 annehmen kann mit der Maßgabe, daß n mindestens um 1,0, insbesondere um mindestens 2,0 größer ist als m , 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalisierungsmittel, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% langkettigen Alkohol beziehungsweise Alkylether der allgemeinen Formel III,



in der R^3 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und R^4 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, und bis zu 5 Gew.-% organischen Builder vom Typ der polymeren Polycarboxylate enthält. Unter polymeren Polycarboxylaten sollen im Rahmen der Erfindung Polymerisationsprodukte von ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren verstanden werden, die außer Carboxylgruppen keine weiteren Funktionalitäten aufweisen.

[0009] Die flüssige Phase des erfindungsgemäßen pastenförmigen Mittels wird im wesentlichen von den nichtionischen Tensiden der Formeln I und II, die unterschiedliche Kohlenstoffkettenlängen und unterschiedliche Ethoxylierungsgrade aufweisen, und den Alkoholen beziehungsweise Ethern der Formel III gebildet. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann durch Kombination von ethoxylierten Alkoholen mit den Formeln I und II eingestellt werden. Bei den Verbindungen der Formeln I und II können die Reste R^1 und R^2 linear oder verzweigt, beispielsweise in 2-Stellung methylverzweigt sein, wobei lineare Reste mit primären veretherten Alkoholfunktionen bevorzugt sind. Vorzugsweise weist das nichtionische Tensid gemäß Formel I eine Kohlenstoffkettenlänge von 8 bis 14, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und einen mittleren Alkoxylierungsgrad m von 1 bis 8 auf. Das nichtionische Tensid gemäß Formel II weist eine breitere Kohlenstoffkettenlängenverteilung hin zu längeren Ketten mit 12 bis 22, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und einen höheren mittleren Alkoxylierungsgrad n von 3 bis 14 auf. Die ethoxylierten Alkohole der Formel I und die ethoxylierten Alkohole der Formel II liegen bevorzugt in Gewichtsverhältnissen von 2 : 1 bis 1 : 1,8 vor. Das erfindungsgemäße Mittel kann weitere nichtionische, in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte Tenside enthalten, wie zum Beispiel Alkylpolyglykoside und/oder Fettsäurepolyhydroxyamide. Die Tensidkomponente ist allerdings vorzugsweise frei von propoxylierten Alkoholen, da man bei diesen eine schlechtere biologische Abbaubarkeit erwartet.

[0010] Für die Alkohole beziehungsweise Ether der allgemeinen Formel III, die zur besonders guten Kältestabilität der erfindungsgemäßen Mittel beitragen und zusätzlich einen Beitrag zur Waschleistung liefern können, gilt in Bezug auf den Rest R^3 im wesentlichen das oben für die Reste R^1 und R^2 ausgeführte. R^4 ist neben Wasserstoff vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, wobei Wasserstoff und die Methylgruppe besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind in den Mitteln bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% an Substanzen gemäß allgemeiner Formel III enthalten.

[0011] Als weitere Tenside kann das Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% natürliche oder synthetische Aniontenside enthalten. Zu den geeigneten synthetischen Aniontensiden, die vorzugsweise in fester, feinteiliger, weitgehend wasserfreier Form in das erfindungsgemäße Mittel eingearbeitet werden können, gehören insbesondere solche vom Sulfonat- oder Sulfat-Typ, die normalerweise als Alkalisalze, bevorzugt als Natriumsalze vorliegen. Insbesondere die genannten Tenside vom Sulfonat-Typ können jedoch auch in Form ihrer freien Säuren eingesetzt werden. Geeignete anionische Tenside vom Sulfonat-Typ sind lineare Alkylsulfonate mit 11 bis 15 C-Atomen, wie sie durch Sulfochlorierung beziehungsweise Sulfoxidation von Alkanen und anschließende Verseifung beziehungsweise Neutralisation erhältlich sind, Salze von Sulfofettsäuren sowie deren Ester, die sich von insbesondere in α -Stellung sulfonierten gesättigten C_{12} - bis C_{18} -Fettsäuren und niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Propanol ableiten, und Olefinsulfonate, wie sie zum Beispiel durch Sulfonierung endständiger C_{12} - bis C_{18} -Olefine und anschließende alkalische Hydrolyse gebildet werden. Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind insbesondere die primären Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der so-

nannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkylbeziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte derartiger Alkohole, sogenannte Ethersulfate, in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Synthetische Aniontenside vom Typ der Alkylbenzolsulfonate fehlen in den erfindungsgemäßen Mitteln ganz. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel völlig frei von synthetischen Aniontensiden. Zu den natürlich vorkommenden Aniontensiden gehören insbesondere die Seifen, die in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten sein können. Als Seifen kommen insbesondere die Alkalisalze der gesättigten und/oder ungesättigten C₁₂₋₁₈-Fettsäuren, beispielsweise Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure, in Frage. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Salzen eines Carbonsäuregemisches aus, jeweils bezogen auf gesamtes Carbonsäuregemisch, 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% C₁₄-, bis zu 1 Gew.-% C₁₅-, 18 Gew.-% bis 24 Gew.-% C₁₆-, bis zu 3 Gew.-% C₁₇-, 20 Gew.-% bis 42 Gew.-% C₁₈- und 30 Gew.-% bis 44 Gew.-% C₂₀₋₂₂-Carbonsäure.

[0012] Die feste Phase des erfindungsgemäßen Mittels wird im wesentlichen von den Alkalisierungsmitteln und Buildersubstanzen gebildet, wobei gegebenenfalls weitere teilchenförmige Hilfsstoffe anwesend sein können. Die feste Phase sollte in der flüssigen Tensidphase möglichst homogen dispergiert sein. Die als feste Phase enthaltenen Bestandteile des pastenförmigen Mittels sollen feinteilig sein und eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 µm bis 200 µm aufweisen, wobei höchstens 10 % der Teilchen eine Korngröße von mehr als 200 µm aufweisen. Überraschenderweise ist es möglich, relativ grobkörnige Feststoffe, beispielsweise solche, die 20 % bis 50 % Teilchen mit Korngrößen über 100 µm enthalten, ohne Nachteil in die pastenförmigen Mittel einzuarbeiten. Vorzugsweise beträgt die mittlere Korngröße der die feste Phase bildenden Teilchen 10 µm bis 80 µm und insbesondere 10 µm bis 60 µm, wobei die maximale Korngröße unterhalb 300 µm, insbesondere unter 250 µm liegt. Vorzugsweise sind 90 Gew.-% der festen pulverförmigen Bestandteile kleiner als 200 µm, insbesondere kleiner als 140 µm. Die mittlere Korngröße kann nach bekannten Methoden (beispielsweise mittels Laserbeugung oder Coulter Counter) bestimmt werden.

[0013] Die als weitere Komponente enthaltenen Alkalisierungsmittel werden oft auch als Waschkalkalien bezeichnet. Sie sind überwiegend der festen Phase zuzuordnen. Sie sorgen unter Anwendungsbedingungen erfindungsgemäßer Mittel für einen pH-Wert im alkalischen Bereich, der normalerweise im Bereich von 9 bis 13, insbesondere von 10 bis 12 (jeweils gemessen in 1-gewichtsprozentiger Lösung des Mittels in ionenausgetauschtem Wasser) liegt. Bevorzugtes Alkalisierungsmittel ist amorphes Alkalisilikat, insbesondere Natriummetasilikat der Zusammensetzung Na₂O : SiO₂ von 1 : 0,8 bis 1 : 1,3, vorzugsweise 1 : 1, das in wasserfreier Form eingesetzt wird. Neben dem Alkalisilikat sind auch wasserfreies Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat geeignet, das jedoch aufgrund von Absorptionsvorgängen größere Anteile an flüssiger Phase erfordert und daher weniger bevorzugt ist. Der Anteil der Mittel an Alkalisierungsmitteln beträgt 20 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%. Die Alkalisierungsmittelkomponente des erfindungsgemäßen Mittels kann allein aus Silikat bestehen. Alkalicarbonat beziehungsweise Alkalihydrogencarbonat ist vorzugsweise höchstens bis zu 20 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-%, vorhanden. Insbesondere wenn beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer die Phosphate eliminierenden Abwasserreinigung), können in erfindungsgemäßen pastenförmigen Mitteln auch gegebenenfalls polymere Alkaliphosphate, wie Natriumtripolyphosphat, anwesend sein. Ihr Anteil beträgt vorzugsweise bis zu 70 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, zum Beispiel des Alkalisilikats und/oder gegebenenfalls enthaltenen Alumosilikats, entsprechend vermindert werden kann.

[0014] Als organische Buildersubstanzen eignen sich insbesondere monomere Polycarbonsäuren beziehungsweise Hydroxycarbonsäuren wie Zitronensäure oder Gluconsäure beziehungsweise deren Salze und daneben solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen, wobei N,N-Bis(carboxymethyl)asparaginsäure bevorzugt eingesetzt wird. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie zum Beispiel Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Zu den außerdem einsetzbaren Buildern zählen homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren beziehungsweise deren Alkalisalze, wobei auch hier die Natrium- oder Kaliumsalze besonders bevorzugt sind. Als besonders geeignet haben sich polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, erwiesen, wie oxydierte Polysaccharide gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/08251, Polyacrylate, Po-

lymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP 022 551 charakterisiert sind. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen. Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als polymere Carboxylate beziehungsweise Carbonsäuren können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, und Maleinsäure beziehungsweise Maleinat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure beziehungsweise Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die wahrscheinlich für die gute biologische Abbaubarkeit derartiger Polymere verantwortlich sind. Bevorzugt werden auch solche Polymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate werden nach Verfahren hergestellt, die in der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 und der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 beschrieben sind. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US 4 144 226 und US 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den 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 beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

[0015] Falls derartige Substanzen überhaupt in den erfindungsgemäßen pastenförmigen Mitteln enthalten sind, kann der Anteil an organischen, carboxylgruppenhaltigen Buildermaterialien im erfindungsgemäßen pastenförmigen Mittel bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis weniger als 5 Gew.-% betragen, wobei der Anteil an polymerem Polycarboxylat möglichst gering ist und unter 5 Gew.-% liegt. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt.

[0016] Als anorganische Builder zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln kommen neben dem obengenannten Phosphat kristalline Alkalisilikate sowie feinteilige Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ NaA, X und/oder P, in Frage. Geeignete Zeolithe weisen normalerweise ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g, das gemäß den Angaben in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden Fall nicht. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Alumosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2+x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Wasserstoff oder Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Bevorzugte Werte für x sind 2, 3 und 4. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 164 514 beschrieben. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion® 15 (Hersteller Rhone-Poulenc) im Handel.

Der Gehalt an anorganischem Buildermaterial in der Paste kann bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen.

[0017] In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel sind 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% Buildersubstanzen enthalten, wobei die Menge an polymeren Polycarboxylaten nicht mehr als 5 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%, und die Menge an Phosphonaten nicht mehr als 0,5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 0,2 Gew.-%, beträgt.

[0018] Außerdem kann ein erfindungsgemäßes pastenförmiges Mittel sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel und gegebenenfalls Bleichaktivator enthalten. Als Oxidationsmittel werden insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen eingesetzt, wobei das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat neben Natriumpercarbonat besondere Bedeutung haben. Weitere geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Persulfate, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Bevorzugt werden Natriumpercarbonat, Natriumpersulfat und/oder Natriumperboratmonohydrat eingesetzt. Oxidationsmittel können in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-% und insbesondere von 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten sein.

[0019] Die Oxidationskraft derartiger Oxidationsmittel kann durch den Einsatz von Bleichaktivatoren verbessert werden, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden. Für solche Bleichaktivatoren sind zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononyl-oxybenzolsulfonat und Triacetin (Glycerintriacetat), und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet, wobei Tetraacetylethylendiamin besonders bevorzugt ist. Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator. Durch den Zusatz von Bleichaktivatoren kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten. Insbesondere bei noch niedrigeren Temperaturen kann sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490, EP 0 549 271, EP 0 630 964 oder EP 0 693 550 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren zusätzlich zu den oder anstatt der herkömmlichen Bleichaktivatoren, eine Erhöhung der Bleichleistung ergeben. Geeignet sind insbesondere auch die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 195 29 905, DE 195 36 082, DE 196 05 688, DE 196 20 411 und DE 196 20 267 als bleichaktivierende Katalysatoren bekannten Übergangsmetallkomplexe. Bleichaktivierende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, sind in erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% enthalten.

[0020] Außerdem kann ein erfindungsgemäßes Mittel weitere Waschhilfsstoffe enthalten, die normalerweise in Mengen bis zu etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorliegen können. Als derartige Waschhilfsstoffe können beispielsweise Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, soil-release-Wirkstoffe, optische Aufheller, Schaumregulatoren und/oder Farb- und Duftstoffe eingesetzt werden. Soweit Duftstoffe enthalten sind, die im allgemeinen flüchtig sind, gehen diese in die flüssige Phase erfindungsgemäßer Mittel über. Aufgrund ihrer geringen Menge haben sie jedoch auf das Fließverhalten der Pasten keinen nennenswerten Einfluß.

[0021] Die erfindungsgemäßen pastenförmigen Waschmittel sind im wesentlichen frei von Wasser und organischen Lösungsmitteln. Unter "im wesentlichen frei von Wasser" ist ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an freiem, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und Konstitutionswasser liegendem Wasser unter 3 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-% und insbesondere unter 1 Gew.-% liegt. Höhere Wassergehalte sind nachteilig, da sie die Viskosität des Mittels überproportional erhöhen und insbesondere seine Stabilität verringern. Organische Lösungsmittel, zu denen die üblicherweise in Flüssigkonzentraten verwendeten niedermolekularen und niedrig siedenden Alkohole und Etheralkohole zählen, sowie hydrotrope Verbindungen sind abgesehen von Spuren, die mit einzelnen Wirkstoffen eingebracht werden können, ebenfalls nicht vorhanden.

[0022] Als in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen in die Pasten eingearbeitet werden. Verwendbare Proteasen sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760, WO 93/05134, WO 93/07276, WO 93/18140, WO 93/24623, WO 94/02618, WO 94/23053, WO 94/25579, WO 94/25583, WO 95/0204/1, WO 95/05477, WO 95/07350, WO 95/10592, WO 95/10615, WO

95/20039, WO 95/20663, WO 95/23211, WO 95/27049, WO 95/30010, WO 95/30011, WO 95/30743 und WO 95/34627 bekannt. Bevorzugt werden gegenüber oxidativer Schädigung stabilisierte Enzyme, beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym® oder Purafect® Oxp beziehungsweise Duramyl® oder Purafect® OxAm bekannten Proteasen beziehungsweise Amylasen eingesetzt.

[0023] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt. So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkyl- oder Cycloalkylenglykol sowie gegebenenfalls einem Alkyl- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in erfindungsgemäßen Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0024] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel 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-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern bzw. Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0025] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwax, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt wird Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen. In vielen Fällen kann durch eine geeignete Auswahl der nichtionischen Tenside die Neigung zum Schäumen vermindert werden, so daß auf den Einsatz von entschäumenden Wirkstoffen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ganz verzichtet werden kann.

[0026] Zur Erhöhung der physikalischen Stabilität wie auch der chemischen Stabilität insbesondere der gegebenenfalls anwesenden Bleichmittelkomponente und Enzyme können auch Dehydratisierungsmittel, zum Beispiel in Form kristallwasserbindender Salze wie wasserfreiem Natriumacetat, Calciumsulfat, Calciumchlorid, Natriumhydroxid, Magnesiumsilikat, oder Metalloxiden wie CaO, MgO, P₄O₁₀ oder Al₂O₃, eingesetzt werden. Derartige Dehydratisierungsmittel, mit denen der Wassergehalt erfindungsgemäßer Mittel auf besonders niedrige Werte gesenkt werden kann, sind in Mengen von vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% in den Mitteln gemäß der Erfindung vorhanden.

[0027] Bei der Herstellung erfindungsgemäßer pastenförmiger Wasch- und Reinigungsmitteln werden zweckmäßigerweise die Tensidkomponenten, das heißt die nichtionischen Tenside der Formeln I und II und die Alkohole beziehungsweise Ether der Formel III sowie gegebenenfalls Seife und synthetische anionische Tenside zu einem homogenen Vorgemisch vermischt und in dieses Vorgemisch die Feststoffe und gegebenenfalls weitere Bestandteile einge-

arbeitet werden. Falls die teilchenförmigen Feststoffe nicht ausreichend feinteilig sind, können ein oder mehrere Mahlschritte eingeschoben werden.

[0028] Ein erfindungsgemäßes pastenförmiges Mittel weist bei 25 °C vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 80 000 mPa·s bis 250 000 mPa·s, insbesondere 100 000 mPa·s bis 250 000 mPa·s, gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter (Spindel Nr. 7) bei 5 Umdrehungen pro Minute auf. Bei ansonsten gleichen Bedingungen beträgt die Viskosität bei 50 Umdrehungen pro Minute vorzugsweise 20 000 mPa·s bis 80 000 mPa·s. Das pastenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung bei Raumtemperatur vorzugsweise eine derartige Viskosität auf, daß es unter Einwirken der Schwerkraft nicht fließfähig ist. Vorzugsweise ist es dann besonders strukturviskos, das heißt es weist bei Scherung eine deutlich niedrigere Viskosität auf und ist unter Einwirken der Schwerkraft fließfähig, wobei es besonders bevorzugt eine Viskosität im Bereich von 8 000 mPa·s bis 45 000 mPa·s bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 0,01 s⁻¹, zu ermitteln mit einem CS-Rheometer CVO der Firma Bohlin mit Meßsystem Platte/Platte, Plattenabstand 1 bis 3 mm, aufweist. Bei Einwirkung von ausreichenden Scherkräften weist ein erfindungsgemäßes Mittel vorzugsweise eine erheblich, in der Regel 100- bis 2000-fach niedrigere Viskosität auf, die bei einer Schergeschwindigkeit von 10 s⁻¹ und ansonsten gleichen Meßbedingungen insbesondere im Bereich von 40 mPa·s bis 60 mPa·s liegt. Die Zahlenwerte zur Viskosität beziehen sich, um eventuelle Thixotropieeffekt der Paste zu berücksichtigen, auf die Ablesung nach einer Meßzeit von 3 Minuten. Die Viskositäts-erniedrigung bei Scherung ist weitgehend reversibel, daß heißt nach Beendigung der Scherung geht das Mittel ohne Auftreten von Entmischung wieder in seinen ursprünglichen physikalischen Zustand über. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß sich die genannten Viskositäten nicht auf Messungen direkt nach Herstellung der Paste beziehen, sondern auf gelagerte, sozusagen im Gleichgewicht befindliche Pasten, da die im Rahmen des Herstellprozesses einwirkenden Scherkräfte zu einer niedrigeren Pastenviskosität führen, welche sich erst im Lauf der Zeit zur maßgeblichen Endviskosität erhöht. Lagerzeiten von 1 Monat sind dafür in der Regel völlig ausreichend.

[0029] Ein erfindungsgemäßes Mittel weist normalerweise eine Dichte im Bereich von 1,3 kg/l bis 1,6 kg/l auf. Das erfindungsgemäße Mittel kann mit gebräuchlichen Geräten zur Dosierung von Pasten dosiert werden, wie sie zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/29282, der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 906, der deutschen Patentschrift DE 44 30 418 oder den europäischen Patentschriften EP 0 295 525 beziehungsweise EP 0 356 707 beschrieben worden sind. Eine für die Dosierung strukturviskoser pastenförmiger Waschmittel besonders gut geeignete Vorrichtung ist beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09263 bekannt und wird zur Dosierung strukturviskoser erfindungsgemäßer Pasten bevorzugt eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls auch bereits vorportioniert in insbesondere wasserlösliche Folien abgefüllt werden. Derartige Folien sind zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 253 151 beschrieben.

Beispiele

[0030] In der folgenden Tabelle werden einige Beispiele für die Zusammensetzung erfindungsgemäßer Waschmittel gegeben. Die pastenförmigen Waschmittel wiesen eine sehr gute Lagerstabilität auf und besaßen trotz der Abwesenheit von synthetischem Aniontensid eine ausgezeichnete Reinigungsleistung.

Tabelle 1:

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)				
Komponente	1	2	3	4
Niotensid I ^{a)}	18	18	18	11
Niotensid II ^{b)}	11	11	11	18
Isotridecanol	5	5	5	5
Seife ^{c)}	1	1	1	1
Builder I ^{d)}	5	5	5	5
Builder II ^{e)}	0,2	0,2	0,2	0,2
Natriumsilikat	47	57	-	-

a) C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 3 EO (Dehydol® LS 3; Hersteller Henkel KGaA)

b) C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 5 EO (Dehydol® LT 5; Hersteller Henkel KGaA)

c) C_{16/22}-Fettsäure-Na-Salz (Edenor® HT 35; Hersteller Henkel KGaA)

d) Polymeres Polycarboxylat (Sokalan® CP 5; Hersteller BASF AG)

e) Phosphonat (Turpinal® 2 NZ; Hersteller Henkel KGaA)

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)				
Komponente	1	2	3	4
Natriumtripolyphosphat	20	-	20	20
Natriumpercarbonat	-	-	20	20
TAED	-	-	4	4
Enzym	-	-	1	1
CMC/MC ^{f)}	1	1	1	1
Schauminhibitor ^{g)}	1	1	1	1
Natriumcarbonat	auf 100			

f) Carboxymethylcellulose-Methylcellulose-Gemisch (2,5:1)

g) Mono-/Distearylphosphat

Patentansprüche

1. Pastenförmiges Waschmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei, enthaltend nichtionisches Tensid, organischen und/oder anorganischen Builder, Alkalisierungsmittel, sowie gegebenenfalls Bleichmittel, Enzym, vergrauungsinhibierendes Polymer und/oder sonstige übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** es frei von synthetischem Aniontensid des Alkylbenzolsulfonat-Typs ist und 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel I,



in der R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 14 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxyierungsgrad m Werte von 1 bis 8 annehmen kann, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel II,



in der R² einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 22 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxyierungsgrad n Werte von 3 bis 14 annehmen kann mit der Maßgabe, daß n mindestens um 1,0 größer ist als m, 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalisierungsmittel, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% langkettigen Alkohol beziehungsweise Alkylether der allgemeinen Formel III,



in der R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und R⁴ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, und bis zu 5 Gew.-% organischen Builder vom Typ der polymeren Polycarboxylate enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% des ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel I enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% des ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel II enthält.
4. Mittel nach 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der mittlere Ethoxyierungsgrad n des Tensids gemäß Formel II um mindestens 2,0 größer ist als der mittlere Ethoxyierungsgrad m des Tensids gemäß Formel I.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% langkettigen Alkohol beziehungsweise Alkylether der allgemeinen Formel III enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, Seife enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% synthetisches Aniontensid, ausgewählt aus den Alkyl- beziehungsweise Alkenylsulfaten und/oder Ethersulfaten, enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Alkalisierungsmittel enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% Buildersubstanzen enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die als feste Phase enthaltenen Bestandteile des pastenförmigen Mittels feinteilig sind und eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 µm bis 200 µm, insbesondere 10 µm bis 80 µm aufweisen.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** höchstens 10 % der Teilchen der als feste Phase enthaltenen Bestandteile eine Korngröße von mehr als 200 µm aufweisen.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% Enzym, insbesondere Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase, enthält.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Dehydratisierungsmittel enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bei 25 °C eine Viskosität von 80 000 mPa·s bis 250 000 mPa·s, gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter (Spindel Nr. 7) bei 5 Umdrehungen pro Minute und bei ansonsten gleichen Bedingungen bei 50 Umdrehungen pro Minute eine Viskosität von 20 000 mPa·s bis 80 000 mPa·s aufweist.

Claims

1. A paste-form detergent for use in institutional laundries containing nonionic surfactant, organic and/or inorganic builder, alkalizing agent and optionally bleaching agent, enzyme, redeposition-inhibiting polymer and/or other typical ingredients, **characterized in that** it is free from synthetic anionic surfactant of the alkyl benzenesulfonate type and contains 5% by weight to 30% by weight of an ethoxylated alcohol corresponding to general formula (I):



in R¹ is an alkyl or alkenyl group containing 12 to 14 carbon atoms and the average degree of ethoxylation m may assume values of 1 to 8,

1% by weight to 20% by weight of an ethoxylated alcohol corresponding to general formula (II):



in which R² is an alkyl or alkenyl group containing 12 to 22 carbon atoms and the average degree of ethoxylation n may assume values of 3 to 14, with the proviso that n is greater than m by at least 1.0,

20% by weight to 80% by weight of alkalizing agent, 1% by weight to 20% by weight and, more particularly, 3% by weight to 15% by weight of long-chain alcohol or alkyl ether corresponding to general formula (III):



in which R³ is an alkyl or alkenyl group containing 8 to 22 carbon atoms and R⁴ is hydrogen or an alkyl group containing 1 to 6 carbon atoms,
and up to 5% by weight of organic builder of the polymeric polycarboxylate type.

2. A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** it contains 10% by weight to 25% by weight of the ethoxylated alcohol corresponding to general formula I.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** it contains 5% by weight to 15% by weight of the ethoxylated alcohol corresponding to general formula II.
4. A detergent as claimed in claim 3, **characterized in that** the average degree of ethoxylation n of the surfactant corresponding to formula II is higher by at least 2.0 than the average degree of ethoxylation m of the surfactant corresponding to formula I.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains 3% by weight to 15% by weight of long-chain alcohol or alkyl ether corresponding to general formula III.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains up to 5% by weight and, more particularly, from 0.5% by weight to 2% by weight of soap.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains up to 5% by weight and, more particularly, from 0.5% by weight to 3% by weight of synthetic anionic surfactant selected from alkyl or alkenyl sulfates and/or ether sulfates.
8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** it contains 30% by weight to 70% by weight and, more particularly, 40% by weight to 60% by weight of alkalinizing agent.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** it contains 5% by weight to 25% by weight and, more particularly, 10% by weight to 20% by weight of builders.
10. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** the constituents of the paste-form detergent present as solid phase are in the form of fine particles with an average particle size of 5 µm to 200 µm and, more particularly, 10 µm to 80 µm.
11. A detergent as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** at most 10% of the particles of the constituents present as the solid phase have a particle size of more than 200 µm.
12. A detergent as claimed in any of claims 1 to 11, **characterized in that** it contains 0.2% by weight to 1.5% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 1% by weight of enzyme, more particularly protease, amylase, lipase and/or cellulase.
13. A detergent as claimed in any of claims 1 to 12, **characterized in that** it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 8% by weight of dehydrating agent.
14. A detergent as claimed in any of claims 1 to 13, **characterized in that** it has a viscosity at 25°C of 80,000 mPa·s to 250,000 mPa·s, as measured with a Brookfield rotational viscosimeter (spindle No. 7) at 5 r.p.m., and a viscosity of 20,000 mPa·s to 80,000 mPa·s at 50 r.p.m. under otherwise the same conditions.

Revendications

1. Produit de lavage sous forme de pâte pour l'utilisation dans les laveries industrielles contenant un agent tensioactif non ionique, des agents de structuration organiques et/ou minéraux, des agents d'alcalinisation, ainsi qu'éventuellement des agents de blanchiment, un enzyme, un polymère inhibant le grisaillement, et/ou d'autres ingrédients usuels,
caractérisé en ce qu'
il est dépourvu d'agent tensioactif anionique synthétique du type alkyl-benzènesulfonate et il contient de 5 % en poids à 30 % en poids d'un alcool éthoxylé de formule générale I,



dans laquelle R^1 signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 12 à 14 atomes de carbone, et le degré moyen d'éthoxylation m peut prendre des valeurs de 1 à 8, de 1 % en poids à 20 % en poids d'un alcool éthoxylé de formule générale II,



dans laquelle R^2 signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 12 à 22 atomes de carbone et le degré moyen d'éthoxylation n peut prendre des valeurs allant de 3 à 14, avec la précision que n est au moins plus grand de 1,0 que m , de 20 % à 80 % en poids d'un agent d'alcalinisation, de 1 % à 20 % en poids en particulier de 3 % en poids à 15 % en poids d'un cool à longue chaîne ou d'un éther d'alkyle de formule générale III,



dans laquelle R^3 signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 8 à 22 atomes de carbone et R^4 signifie de l'hydrogène ou un reste alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et jusqu'à 5 % en poids d'agents de structuration organiques du type des polycarboxylates polymères.

2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'** il contient de 10 % en poids à 25 % en poids d'alcool éthoxylé de formule générale I.
3. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'** il contient de 5 % en poids à 15 % en poids d'alcool éthoxylé de formule générale II.
4. Produit selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le degré moyen d'éthoxylation n de l'agent tensioactif conformément à la formule II est plus grand d'au moins 2,0 que le degré moyen d'éthoxylation m de l'agent tensioactif conformément à la formule I.
5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'** il contient de 3 % à 15 % en poids d'un alcool à longue chaîne ou d'éther d'alkyle de formule générale III.
6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'** il contient jusqu'à 5 % en poids, en particulier de 0,5 % à 2 % en poids de savon.
7. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'** il contient jusqu'à 5 % en poids, en particulier de 0,5 % à 3 % en poids d'un agent tensioactif anionique synthétique, choisi parmi les sulfates d'alkyle ou les sulfates d'alkényle.
8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'** il contient de 30 % à 70 % en poids, en particulier de 40 % en poids à 60 % en poids d'un agent d'alcalinisation.
9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'** il contient de 5 % à 25 % en poids, en particulier de 10 % en poids à 20 % en poids de substances de structuration,

10. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
caractérisé en ce qu'
les composants contenus comme phase solide du produit sous forme de pâte, sont finalement divisés et possèdent une taille moyenne de grains dans la zone de 5 μm à 200 μm , en particulier de 10 μm à 80 μm .
11. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
caractérisé en ce qu'
au maximum 10 % des particules des constituants contenus comme phase solide possèdent une taille de grains de plus de 200 μm .
12. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,
caractérisé en ce qu'
il contient de 0,2 % à 1,5 % en poids, en particulier de 0,5 % à 1 % en poids d'enzyme, en particulier une protéase, une amylase, une lipase et/ou une cellulase.
13. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
caractérisé en ce qu'
il contient de 1 % à 10 % en poids, en particulier de 2 % à 8 % en poids d'agent déshydratant.
14. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 13,
caractérisé en ce qu'
il possède à 25°C une viscosité de 80.000 mPas à 250.000 mPas, mesurée avec un viscosimètre à rotation Brookfield (tige n°7) à 5 tours par minute et dans les mêmes conditions par ailleurs à 50 tours par minute une viscosité de 20.000 mPas à 80.000 mPas.