



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 954 559 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.10.2002 Patentblatt 2002/43

(21) Anmeldenummer: **98907965.2**

(22) Anmeldetag: **21.01.1998**

(51) Int Cl.7: **C11D 17/04**, C11D 1/722

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/00299

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/033881 (06.08.1998 Gazette 1998/31)

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

PASTELIKE DETERGENT AND CLEANING AGENT

PRODUIT DETERGENT ET NETTOYANT A L'ETAT PATEUX

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

(30) Priorität: **30.01.1997 DE 19703364**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(73) Patentinhaber: **Ecolab GmbH & Co. OHG
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **MERZ, Thomas**
D-40723 Hilden (DE)
• **SHAMAYELI, Khalil**
D-40225 Düsseldorf (DE)
• **KÖPPELMANN, Edgar**
D-40723 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 295 525 **WO-A-93/23521**
WO-A-95/09229 **WO-A-98/10049**
DE-A- 4 109 247 **DE-A- 19 548 843**

EP 0 954 559 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft pastenförmige Wasch- und Reinigungsmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel.

[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 B 1 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] 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] Insbesondere in Waschstraßen führen Waschmittel oft zu Schaumproblemen, wobei sich diese besonders im Spül- und Pressenbereich unangenehm bemerkbar machen. Zurückzuführen sein dürfte das Auftreten von Schäumen in diesem Bereich auf die Anwesenheit von Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden, die sich an die gewaschene Wäsche angelagert haben und aus dem Klarwaschbereich in den Spül- und Pressenbereich mit hoher mechanischer Beanspruchung gelangen. Neben diesen Störungen im Betriebsablauf durch zu starkes Schäumen ist auch das Auftreten von Hautirritationen durch das Verbleiben größerer Tensidmengen auf der gewaschenen Wäsche nicht völlig auszuschließen.

[0006] Außerdem wird in neuerer Zeit 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.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein pastenförmiges Waschmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei zur Verfügung zu stellen, das eine verringerte Schaumneigung im Spül- und Pressenbereich zeigt sowie zu niedrigeren Tensidmengen auf den gewaschenen Geweben führt und bei guter Lagerstabilität eine gute Waschleistung aufweist.

[0008] Überraschenderweise konnten diese Probleme im wesentlichen gelöst werden durch eine Optimierung der nichtionischen Tensidkomponente und den Einsatz von langkettigen Alkoholen und/oder langkettigen Alkylethern.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pastenförmiges Waschmittel für den Einsatz in der gewerblichen Wäscherei, enthaltend Alkylbenzolsulfonate 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 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-%

% bis 25 Gew.-% eines ethoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel I,



in der R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 15 C-Atomen, insbesondere 12 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 R² 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, vorzugsweise mindestens um 2,0, größer ist als m, 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalisierungsmittel, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% mittel- bis langkettigen Alkohol beziehungsweise Alkylether der allgemeinen Formel III,



in der R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, insbesondere 8 bis 22 C-Atomen und R⁴ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, und bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-% organischen Builder vom Typ der polymeren Polycarboxylate sowie bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 7,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% synthetisches Aniontensid, ausgewählt aus den Alkylbenzolsulfonaten 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.

[0010] Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel als weitere tensidische Komponente zusätzlich zu den bisher genannten nichtionischen Tensiden bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% eines alkoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel IV,



in der R⁵ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 15 C-Atomen, insbesondere 12 bis 15 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad x Werte von 3 bis 7 und der mittlere Propoxylierungsgrad y Werte von 2 bis 8 annehmen kann.

[0011] Die flüssige Phase des erfindungsgemäßen pastenförmigen Mittels wird im wesentlichen von den nichtionischen Tensiden der Formeln I und II, die unterschiedliche Kohlenstoffkettenlängen und unterschiedliche Alkoxylierungsgrade aufweisen, und den Alkoholen beziehungsweise Ethern der Formel III sowie gegebenenfalls den Zusatz-tensiden gemäß Formel IV 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, II und IV können die Reste R¹, R² beziehungsweise R⁵ 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 Ethoxylierungsgrad m von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5 auf. Das nichtionische Tensid gemäß Formel II weist eine breitere Kohlenstoffkettenlängenverteilung hin zu längeren Ketten mit 12 bis 22, insbesondere 12 bis 18 und besonders bevorzugt 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und einen höheren mittleren Ethoxylierungsgrad n von 3 bis 14, insbesondere 6 bis 12 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 ausschließlich propoxylierten Alkoholen.

[0012] Für die Alkohole beziehungsweise Ether der allgemeinen Formel III, die zur besonders guten Kältestabilität der erfindungsgemäßen Mittel beitragen, für die Schaumarmut und Verringerung der Tensidablagerung an der gewaschenen Wäsche sorgen und zusätzlich einen Beitrag zur Waschleistung liefern, gilt in Bezug auf den Rest R³ im wesentlichen das oben für die Reste R¹ und R² ausgeführte. R⁴ ist neben Wasserstoff vorzugsweise eine Methyl-,

Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, wobei Wasserstoff und die Methylgruppe, insbesondere Wasserstoff, besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind in den Mitteln bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% an Substanzen gemäß allgemeiner Formel III enthalten.

[0013] Als weitere Tenside enthält das Mittel bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 7,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% synthetische Aniontenside, ausgewählt aus den Alkylbenzolsulfonaten. Zu den geeigneten synthetischen Aniontensiden, die vorzugsweise in fester, feinteiliger, weitgehend wasserfreier Form in das erfindungsgemäße Mittel eingearbeitet werden können, gehören solche vom Sulfonat-Typ, die normalerweise als Alkalisalze, bevorzugt als Natriumsalze vorliegen. Die genannten Tenside vom Sulfonat-Typ können jedoch auch in Form ihrer freien Säuren eingesetzt werden. Geeignete anionische Tenside vom Sulfonat-Typ sind C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate. 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.

[0014] 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 15 % 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 150 µm. Die mittlere Korngröße kann nach bekannten Methoden (beispielsweise mittels Laserbeugung oder Coulter Counter) bestimmt werden.

[0015] 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 in Mengen nicht über 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Mengen 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 40 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.

[0016] 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 Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen, wobei N,N-Bis(carboxymethyl)asparaginsäure bevorzugt eingesetzt wird. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie zum Beispiel Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- beziehungsweise 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, Po-

lyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleinate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure beziehungsweise 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 wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol 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 (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. 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.

[0017] 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 in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung unter 5 Gew.-% liegt. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt. Der Anteil sonstiger organischer Polymere, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon, ist vorzugsweise ebenfalls möglichst gering und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%; in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Anteil der Summe aus polymerem Polycarboxylat und sonstigen organischen Polymeren unter 5 Gew.-%.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-%, und die Menge an Phosphonaten nicht mehr als 2 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-%, beträgt

[0021] 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 H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Di-

peroxyazelaensäure 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.

[0022] 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 Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyl-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.

[0023] Außerdem kann ein erfindungsgemäßes Mittel weitere Waschlösungsmittelstoffe enthalten, die normalerweise in Mengen bis zu etwa 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, vorliegen können. Als derartige Waschlösungsmittelstoffe können beispielsweise Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, soil-release-Wirkstoffe, Farbübertragungsinhibitoren wie Homo- und/oder Copolymere aus Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol, optische Aufheller, weitere 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.

[0024] Die erfindungsgemäßen pastenförmigen Waschmittel sind vorzugsweise im wesentlichen frei von Wasser. 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 können gegebenenfalls in Mengen bis zu 6 Gew.-% enthalten sein, sind aber vorzugsweise nicht vorhanden.

[0025] 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 95/02044, 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.

[0026] 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 Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- 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 Ethylenund/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.

[0027] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, sowie deren Mischungen. Der Anteil an Farbübertragungsinhibitoren in erfindungsgemäßen Mitteln beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0028] 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 gegebenenfalls substituierten Dibenzofuranylbiphenyls oder des gegebenenfalls substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo-2-yl)-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 beziehungsweise 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.

[0029] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich zu den schaumregulierend wirkenden Verbindungen der allgemeinen Formel III 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 Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremonound/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt 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 auf den zusätzlichen Einsatz von entschäumenden Wirkstoffen ganz verzichtet werden.

[0030] 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.

[0031] Zur Herstellung erfindungsgemäßer pastenförmiger Wasch- und Reinigungsmittels geht man vorzugsweise so vor, daß man die nichtionischen Tenside der Formeln I und II sowie gegebenenfalls IV vorlegt, den Alkohol beziehungsweise Ether der Formel III zumischt sowie gegebenenfalls mit weiterem Schaumregulator, Seife beziehungsweise der zugrundeliegenden Fettsäure, polymerem Polycarboxylat oder sonstigem organischem Polymer, synthetischem anionischem Tensid und optischem Aufheller zu einem homogenen Vorgemisch vermischt. Ein derartiges Vorgemisch ist weitgehend lagerstabil und bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 40 °C fließfähig, auch wenn bei diesen Temperaturen die Bestandteile des Vorgemischs nicht immer vollständig flüssig oder gelöst vorliegen. Diesem Vorgemisch wird, vorzugsweise nach Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C, insbesondere 60 °C bis 90 °C, das Gemisch der restlichen festen Bestandteile des pastenförmigen Mittels zugemischt, die insbesondere

durch Rühren im Vormisch dispergiert werden. Bei Beendigung der Zugabe der Pulvermischung sollte die Temperatur nicht unter 60 °C liegen. Anschließend wird das so erhaltene Gemisch vorzugsweise einem Naßmahlvorgang unterworfen. Dadurch erhält das Produkt die erwünschte Konsistenz sowie Homogenität. Die Zumischung weiterer, insbesondere temperatur- beziehungsweise schersensitiver Inhaltsstoffe wie Parfümölen und Enzymen erfolgt anschließend, wobei deren homogene Einarbeitung möglichst schonend geschehen sollte, um die Struktur der Paste nicht zu zerstören. Die entstehenden erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel sind direkt nach der Herstellung durch die einwirkenden Scherkräfte fließfähig und pumpbar und können so in übliche Verkaufsgebinde abgefüllt werden.

[0032] 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. Diese Zahlenwerte zur Viskosität beziehen sich, um eventuelle Thixotropieeffekt der Paste zu berücksichtigen, auf die Ablesung nach einer Meßzeit von 3 Minuten. 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 3 000 mPa·s bis 12 000 mPa·s bei 25°C und einer Schergeschwindigkeit von 0,01 s⁻¹, zu ermitteln mit einem CS-Rheometer der Firma Bohlin mit Meßsystem Platte/Platte, Plattenabstand 0,5 bis 4 mm, aufweist. Bei Einwirkung von ausreichenden Scherkräften, zum Beispiel einer Schergeschwindigkeit von 10 s⁻¹ und ansonsten gleichen Meßbedingungen, weist ein erfindungsgemäßes Mittel vorzugsweise eine erheblich, in der Regel 100- bis 1000-fach niedrigere Viskosität auf. Die Viskositätsniedrigung 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.

[0033] 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 Beispiele in der internationalen Patentanmeldung WO 95/29282, der deutschen Patentanmeldung DE 19605 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

[0034] In den folgenden Tabellen 1 und 2 werden einige Beispiele für die Zusammensetzung erfindungsgemäßer Waschmittel gegeben. Die pastenförmigen Waschmittel wiesen eine sehr gute Lagerstabilität auf und besaßen auch bei Abwesenheit von synthetischem Aniontensid eine ausgezeichnete Reinigungsleistung.

Tabelle 1:

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Niotensid I ^{a)}	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	6,5
Niotensid II ^{b)}	10	10	10	10	10	10	-	-
Niotensid II ^{c)}	-	-	-	-	-	-	10	10

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

b) C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 8 EO (Genapol® T080; Hersteller Hoechst AG)

c) 1:1-Gemisch gesättigter und ungesättigter C₁₆₋₁₈-Fettalkohole mit 5 EO und 10 EO (Hersteller Henkel KGaA)

EP 0 954 559 B1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Niotensid IV ^{d)}	-	-	-	-	-	-	-	6
Alkylbenzolsulfonat	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PVP ^{e)}	-	-	-	-	-	-	1	1
Isotridecanol	4	-	4	4	-	-	5	5
Dodecanol	-	4	-	-	4	-	-	-
Builder I ^{f)}	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Builder II ^{g)}	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
NTA	4	4	4	4	4	4	4	4
Na-Metasilikat	53	53	53	33	33	20	47	47
Na-Tripolyphosphat	-	-	-	-	20	20	-	-
CMC/MC ^{h)}	1	1	1	1	1	1	1	1
Schauminhibitor ⁱ⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
opt. Aufheller ^{k)}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Na-Carbonat	auf 100							

d) C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 4 EO + 5 PO (Dehypon® LS 54; Hersteller Henkel KGaA)

e) Polyvinylpyrrolidon (Sokalan® HP 50; Hersteller BASF AG)

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

g) Dinatriumhydroxyethandiphosphonat (Turpinal® 2 NZ; Hersteller Henkel KGaA)

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

i) Paraffin-/Silikon-Schaumregulator

k) Tinopal® PLC; Hersteller Ciba-Geigy AG

Tabelle 2:

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)					
	9	10	11	12	13
Niotensid Ia)	15	15	7	6	8
Niotensid II b)	7	7	7	-	-
Niotensid II c)	-	-	-	8	8
Niotensid IV ^{d)}	-	-	8	8	6
Alkylbenzolsulfonat	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PVP ^{e)}	-	-	-	-	1
Isotridecanol	-	-	5	-	5
Decanol	5	5	-	5	-
Builder I ^{f)}	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

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

b) C₁₂₋₁₈-Fettalkohol + 8 EO (Genapol® T080; Hersteller Hoechst AG)

c) 1:1-Gemisch gesättigter und ungesättigter C₁₆₋₁₈-Fettalkohole mit 5 EO und 10 EO (Hersteller Henkel KGaA)

d) C₁₂₋₁₄-Fettalkohol + 4 EO + 5 PO (Dehypon® LS 54; Hersteller Henkel KGaA)

e) Polyvinylpyrrolidon (Sokalan® HP 50; Hersteller BASF AG)

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

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Zusammensetzung pastenförmiger Waschmittel (Gew.-%)					
	9	10	11	12	13
Builder II ^{g)}	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
NTA	4	4	4	4	4
Na-Metasilikat	45	45	45	20	44
Na-Tripolyphosphat	-	-	-	20	-
CMC/MC ^{h)}	1	1	1	1	1
Schauminhibitor ⁱ⁾	1	1	1	1	1
opt. Aufheller ^{h)}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Na-Carbonat	auf 100				

g) Dinatriumhydroxyethandiphosphonat (Turpinal® 2 NZ; Hersteller Henkel KGaA)

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

i) Paraffin-/Silikon-Schaumregulator

k) Tinopal® PLC; Hersteller Ciba-Geigy AG

Patentansprüche

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



in der R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 15 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad 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 Ethoxylierungsgrad 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.-% mittel- bis langkettigen Alkohol beziehungsweise Alky-lether der allgemeinen Formel III,



in der R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und R⁴ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, und bis zu 15 Gew.-% organischen Builder vom Typ der polymeren Polycarboxylate sowie bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 7,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% synthetisches Aniontensid, ausgewählt aus den Alkylbenzolsulfonaten 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 Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der mittlere Ethoxylierungsgrad n des Tensids gemäß

Formel II um mindestens 2,0 größer ist als der mittlere Ethoxylierungsgrad m des Tensids gemäß Formel I.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% an Verbindungen der allgemeinen Formel III, insbesondere solchen in denen R^4 Wasserstoff ist, enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% eines alkoxylierten Alkohols der allgemeinen Formel IV,



in der R^5 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 9 bis 15 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad x Werte von 3 bis 7 und der mittlere Propoxylierungsgrad y Werte von 2 bis 8 annehmen kann, enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, Seife und/oder 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon 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 15 % 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.

15. Verfahren zur Herstellung eines pastenförmigen Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die nichtionischen Tenside der Formeln I und II sowie gegebenenfalls IV vorlegt, den Alkohol beziehungsweise Ether der Formel III zumischt sowie gegebenenfalls mit weiterem Schaumregulator, Seife beziehungsweise der zugrundeliegenden Fettsäure, polymerem Polycarboxylat oder sonstigem organischem Polymer, synthetischem anionischem Tensid und optischem Aufheller zu einem homogenen Vorgemisch vermischt, diesem Vorgemisch nach Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 120 °C, insbesondere 60 °C bis 90 °C das Gemisch der restlichen festen Bestandteile des pastenförmigen Mittels zugemischt, die insbesondere durch Rühren im Vorgemisch dispergiert werden, anschließend das so erhaltene Gemisch einem Naßmahlvorgang unterwirft, wodurch das Produkt die erwünschte Konsistenz sowie Homogenität erhält, und daran anschließend weitere, insbesondere temperaturbeziehungsweise schersensitive Inhaltsstoffe möglichst schonend homogen einarbeitet.

Claims

1. A paste-form detergent for use in institutional laundries containing alkyl benzenesulfonates, nonionic surfactant,

organic and/or inorganic builders, alkalizing agents and optionally bleaching agent, enzyme, redeposition-inhibiting polymer and/or other typical ingredients, **characterized in that** it contains 5% by weight to 30% by weight of an ethoxylated alcohol corresponding to general formula (I):



in which R^1 is an alkyl or alkenyl group containing 9 to 15 carbon atoms and the average degree of ethoxylation m can assume values of 1 to 8,

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



in which R^2 is an alkyl or alkenyl group containing 12 to 22 carbon atoms and the average degree of ethoxylation n can 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 of medium-chain to long-chain alcohol or alkyl ether corresponding to general formula (III):



in which R^3 is an alkyl or alkenyl group containing 6 to 22 carbon atoms and R^4 is hydrogen or an alkyl group containing 1 to 6 carbon atoms,

up to 15% by weight of organic builder of the polymeric polycarboxylate type and up to 25% by weight, preferably up to 7.5% by weight and more particularly 0.5% by weight to 3% by weight of synthetic anionic surfactant selected from the alkyl benzenesulfonates.

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 of formula II is higher by at least 2.0 than the average degree of ethoxylation m of the surfactant of general 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 compounds corresponding to general formula III, particularly those in which R^4 is hydrogen.

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** it additionally contains up to 20% by weight and, more particularly, up to 10% by weight of an alkoxyated alcohol corresponding to general formula IV:



in which R^5 is an alkyl or alkenyl group containing 9 to 15 carbon atoms and the average degree of ethoxylation x can assume a value of 3 to 7 and the average degree of propoxylation y a value of 2 to 8.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains up to 5% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 2% by weight of soap and/or 0.5% by weight to 1% by weight of polyvinyl pyrrolidone.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains 30% by weight to 70% by weight and, more particularly, 40% by weight to 60% by weight of alkalizing 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 ingredients of the paste-form detergent present as solid phase are fine-particle materials and have a mean 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 15% of the particles of the ingredients present as 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 revolutions per minute, and a viscosity under otherwise the same conditions of 20,000 mPa·s to 80,000 mPa·s at 50 revolutions per minute.

15. A process for producing the paste-form detergent claimed in any of claims 1 to 14, **characterized in that** the nonionic surfactants of formulae I and II and optionally IV are initially introduced, the alcohol or ether corresponding to formula III is added and the whole is optionally mixed with more foam regulator, soap or the basic fatty acid, polymeric polycarboxylate or other organic polymer, synthetic anionic surfactant and optical brightener to form a homogeneous premix, the mixture of the remaining solid ingredients of the paste-form detergent is added to the premix thus formed, preferably after heating to temperatures of 40°C to 120°C and, more particularly, in the range from 60°C to 90°C and are dispersed in the premix, more particularly by stirring, the mixture thus obtained is then subjected to wet grinding which gives the product the required consistency and homogeneity, after which other ingredients, more particularly temperature-sensitive or shearing-sensitive ingredients, are uniformly incorporated as carefully possible.

Revendications

1. Produit de lavage à l'état pâteux pour l'utilisation dans les laveries industrielles, contenant un alkyl benzène sulfonate, un agent tensioactif non ionique, des agents de structuration organiques et/ou minéraux, des agents d'alcalinisation, ainsi que le cas échéant des agents de blanchiment, un enzyme, un polymère inhibiteur de grisaillement et/ou d'autres ingrédients usuels, **caractérisé en ce qu'** il contient de 5 % en poids à 30 % en poids d'un alcool éthoxylé de formule générale I :



dans laquelle R1 signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 9 à 15 atomes de carbone, et le degré moyen d'éthoxylation m peut prendre des valeurs allant de 1 à 8, de 1 % en poids à 20 % en poids d'un alcool éthoxylé de formule générale II :



dans laquelle R² 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 restriction que n est au moins plus grand de 1 que m; de 20 % en poids à 80 % en poids d'agent d'alcalinisation, de 1 % en poids à 20 % en poids d'alcool à chaîne moyenne à longue ou un éther d'alkyle de formule générale III



dans laquelle R³ signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 6 à 22 atomes de carbone, et R⁴ signifie de l'hydrogène ou un reste alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et jusqu'à 15 % en poids d'un agent de structuration organique du type des polycarboxylates polymères ainsi que jusqu'à 25 % en poids - de préférence jusqu'à 7,5 % en poids - et en particulier de 0,5 % en poids à 3 % en poids d'un agent tensioactif anionique synthétique choisi parmi les alkyl benzène sulfonates.

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 la revendication 1 ou la revendication 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 de l'agent tensioactif conformément à la formule I.

5. Produit selon l'une des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce qu'

il contient de 3 % en poids à 15 % en poids en composés de formule générale III, en particulier ceux dans lesquels R⁴ est de l'hydrogène.

6. Produit selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce qu'

il contient en supplément jusqu'à 20 % en poids en particulier jusqu'à 10 % en poids d'un alcool éthoxylé de formule générale IV :



dans laquelle R⁵ signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 9 à 15 atomes de carbone, et où le degré moyen d'éthoxylation ne peut prendre des valeurs allant de 3 à 7, et le degré de propoxylation moyen y des valeurs allant de 2 à 8.

7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6,

caractérisé en ce qu'

il contient jusqu'à 5 % en poids, en particulier de 0,5 % en poids à 2 % en poids de savon et/ou de 0,5 % en poids à 1 % en poids de polyvinyl-pyrrolidone.

8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7,

caractérisé en ce qu'

il contient de 30 % en poids à 70 % en poids en particulier de 40 % en poids à 60 % en poids d'agent d'alcalinisation.

9. Produit selon l'une des revendications 1 à 8,

caractérisé en ce qu'

il contient de 5 % en poids à 25 % en poids en particulier de 10 % en poids à 20 % en poids de substances d'agent de structuration.

10. Produit selon l'une des revendications 1 à 9,

caractérisé en ce que

les constituants contenus sous forme de phase solide du produit à l'état pâteux sont finement 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 des revendications 1 à 10,

caractérisé en ce qu'

au maximum 15 % des particules des constituants contenus sous forme de phase solide, possèdent une taille de grains supérieure à 200 µm.

12. Produit selon l'une des revendications 1 à 12,

caractérisé en ce qu'

il contient de 0,2 % en poids à 1,5 % en poids - en particulier de 0,5 % en poids à 1 % en poids - d'enzymes en particulier de protéase, d'amylase, de lipase et/ou de cellulase.

13. Produit selon l'une des revendications 1 à 12,

caractérisé en ce qu'

il contient de 1 % en poids à 10 % en poids - en particulier de 2 % en poids à 8 % en poids - d'agent déshydratant.

14. Produit selon l'une des revendications 1 à 13,

caractérisé en ce qu'

il possède à 25°C une viscosité allant 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 des conditions par ailleurs identiques à 50 tours par minute une viscosité allant de 20 000 mPas à 80 000 mPas.

15. Procédé de production d'un produit à l'état pâteux conformément à l'une des revendications 1 à 14,

caractérisé en ce qu'

on introduit les agents tensioactifs non ioniques de formules I et II ainsi qu'éventuellement IV, on mélange l'alcool ou l'éther de formule III ainsi qu'éventuellement avec un autre régulateur de mousse, des savons ou des acides gras sous jacents, un polycarboxylate polymère et un autre polymère organique, un agent tensioactif anionique synthétique et un azurant optique en un prémélange homogène, on mélange à cc prémélange après chauffage à des températures dans la zone de 40°C à 120°C, en particulier de 60°C à 90°C le mélange des constituants solides restants du produit en particulier dispersés par agitation en prémélange à l'état pâteux, ensuite on soumet le mélange ainsi obtenu à un processus de broyage à l'état humide, grâce à quoi le produit obtient la consistance désirée ainsi que l'homogénéité voulue, et à la suite de cela on incorpore d'autres ingrédients - en particulier sensibles à la température ou sensibles au cisaillement d'une manière homogène la plus modérée possible.