



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 300 A5

4(51) C 11 D 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 11 D / 271 861 5	(22)	27.12.84	(44)	09.10.85
(31)	8334250	(32)	22.12.83	(33)	GB
	8415783		20.06.84		
	8421759		28.08.84		

- (71) siehe (73)
(72) Akred, Brian J.; Haslop, William P.; Messenger, Edward T.; Allonby, John M., GB
(73) Albright & Wilson Ltd., Hagley Road West, Oldbury, Warley, West Midlands, GB
-

(54) Flüssiges Detergentengemisch

(57) Ein flüssiges Detergentengemisch, das für Waschw Zwecke geeignet ist, besteht hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt, aktiven Bestandteilen und vorzugsweise einer Gerüstsubstanz. Das Gemisch enthält ein raumfüllendes, flockenartiges Aggregat von tensidhaltigen Sphärolithen, die im wesentlichen kokontinuierlich mit einer wäßrigen flüssigen mizellaren Lösung vorliegen. Sie zeigt einen Verdünnungseffekt unter Scherkraftbelastung, ist beweglich und stabil gegenüber Scherkraftbelastungen, beim Lagern unter extremen klimatischen Bedingungen und bei hohen pH-Werten.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft neue, auf Wasser basierende, bewegliche, flüssige Detergentiengemische, die vorzugsweise wirksame Mengen Detergentien-Gerüstsubstanzen (Builder) enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Falls nichts Gegenteiliges erwähnt ist oder aus dem Zusammenhang heraus in anderer Weise als nicht zutreffend hervorgeht, sollen die folgenden Ausdrücke in Anführungsstrichen, wo immer sie in dieser Beschreibung und den Ansprüchen erwähnt sind, die im folgenden Abschnitt der Definitionen beschriebenen Bedeutungen haben.

Der Ausdruck "Gerüstsubstanz" oder "Builder" wird manchmal in der Technik der Detergentien allgemein derart gebraucht, daß er Nicht-Tenside umfaßt, deren Gegenwart in einer Detergentienformulierung den Reinigungseffekt der Formulierung erhöht. Jedoch ist gewöhnlich der Ausdruck auf solche typischen "Gerüstsubstanzen" oder "Builder" beschränkt, die in erster Linie als Mittel zur Verhütung oder Verbesserung der nachteiligen Wirkungen von Calcium- und Magnesiumionen auf das Waschen, z. B. durch Chelatbildung, Sequestrierwirkung, Ausfällung oder Absorption der Ionen und in zweiter Linie als Quelle für die Alkalinität und für das Puffern brauchbar sind. Der Ausdruck "Builder" bzw. "Gerüstsubstanz" wird im folgenden im eingeschränkteren Sinn gebraucht und bezieht sich auf Zusätze, die die Wirkung von Calcium in einem erheblichen Ausmaß verbessern. Sie umfassen Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat und andere Phosphat- und kondensierte Phosphat-

salze, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphate, -pyrophosphate, -metaphosphate oder -tetraphosphate, sowie Phosphonate, wie Acetodiphosphonate, Amino-tris-methylenphosphonate und Ethylendiamintetramethylenphosphonate. Er umfaßt ebenfalls Alkalimetallcarbonate, Zeolithe und solche organische Sequestriermittel, wie Salze der Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure und Ethylendiamintetraessigsäure, polymere Polycarbonsäuren, wie Polyacrylate und Copolymerisate auf der Basis von Maleinsäureanhydrid.

Um jegliche Zweifel auszuräumen, wird im folgenden der Ausdruck "Gerüstsubstanz" oder "Builder" verwendet, um wasserlösliche Alkalimetallsilicate, wie Natriumsilicate zu umfassen, schließt jedoch Zusätze, wie Carboxymethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon aus, deren Funktion in erster Linie darin besteht, Schmutz zu suspendieren oder als Anti-Rücklagerungsmittel zu wirken.

Der Ausdruck "Elektrolyt" wird im folgenden zur Bezeichnung solcher wasserlöslicher ionischer Verbindungen^{x)} gebraucht, die wenigstens teilweise in wässriger Lösung dissoziieren und Ionen ergeben und die bei den vorhandenen Konzentrationen dazu neigen, die Gesamtlöslichkeit (einschließlich der mizellaren Konzentration) von Tensiden in solchen Lösungen durch einen "Aussalzeffekt" zu senken. Er umfaßt wasserlösliche dissoziierbare anorganische Salze, wie z. B. Alkalimetall- oder Ammoniumchloride, -nitrate, -phosphate, -carbonate, -silicate, -perborate und -polyphosphate, und auch bestimmte wasserlösliche organische Salze, welche Tenside desolubilisieren oder "aussalzen". Er umfaßt nicht Salze von Kationen, die wasserunlösliche Niederschläge mit den vorhandenen Tensiden bilden oder im Gemisch schwer löslich sind, wie Calciumchlorid oder Natriumsulfat.

Bezugnahmen auf den Elektrolytgehalt oder die Konzentration beziehen sich auf die Gesamtmenge gelösten Elektrolyt, einschließlich etwa gelöster "Builder" oder "Gerüstsubstanz", wenn solche "Gerüstsubstanzen" ebenfalls Elektrolyte dar-

x) mit einer Wasserlöslichkeit bei 0°C von wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Verbindung.

stellen, schließt aber etwa suspendierte Feststoffe aus.

Der Ausdruck "Hydrotrope" bezeichnet alle wasserlöslichen Verbindungen, die dazu neigen, die Löslichkeit von Tensiden in wässriger Lösung zu erhöhen. Typische "Hydrotrope" umfassen Harnstoff und die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der niederen Alkylbenzolsulfonsäuren, wie Natriumtoluolsulfonat und Natriumxylolsulfonat.

Ob eine bestimmte Verbindung ein Elektrolyt oder ein Hydrotrop ist, kann manchmal von den vorhanden aktiven Bestandteilen abhängen. Natriumchlorid wird gewöhnlich als typischer Elektrolyt angesehen, verhält sich aber bezüglich Sultainen als Hydrotrop. "Elektrolyt" und "Hydrotrop", wie sie im folgenden bezeichnet werden, müssen daher im Zusammenhang mit den bestimmten aktiven Bestandteilen gesehen werden.

Die im folgenden benutzte Bezeichnung "Seife" bedeutet ein wenigstens etwas wasserlösliches Salz einer natürlichen oder synthetischen aliphatischen Monocarbonsäure, wobei dieses Salz Tensideigenschaften hat. Der Ausdruck umfaßt Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und Alkanolaminsalze von C_8 - C_{22} - natürlichen und synthetischen Fettsäuren, einschließlich Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Rizinolsäure, Behensäure und Dodecansäure, Harzsäuren und verzweigte Monocarbonsäuren.

Der Begriff "gebräuchliche untergeordnete Bestandteile" bezeichnet solche Bestandteile mit Ausnahme von Wasser, aktiven Bestandteilen, Gerüstsubstanzen und Elektrolyten, die in Detergentiengemischen für Waschzwecke vorhanden sein können, gewöhnlich in Mengen bis zu 5 %, und die mit der betreffenden Formulierung in gießfähigen, chemisch stabilen, nicht-sedimentierenden Zubereitungen verträglich sind. Der Ausdruck umfaßt Mittel zur Verhinderung von erneuter Schmutzanlagerung, Dispergiermittel, Antischaum-

mittel, Parfums, Farbstoffe, optische Aufheller, Hydrotrope, Lösungsmittel, ^{alkalische} Puffer, Bleichmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung, Befeuchtungsmittel und Enzyme und deren Stabilisatoren, Bleich-Aktivatoren und dgl. Der im folgenden verwendete Begriff "funktionelle Bestandteile" bedeutet Bestandteile, die benötigt werden, eine günstige Wirkung in der Waschflüssigkeit hervorzurufen, und umfaßt Bestandteile, die zur Wascheffektivität der Zubereitung beitragen, z. B. oberflächenaktive Mittel (Tenside), Builder, Bleichmittel, optische Aufheller, Puffer, Enzyme und Anti-Rücklagerungsmittel für Schmutz und ebenfalls Anti-Korrosionsmittel und Antischaummittel, aber schließt Wasser, Lösungsmittel, Farbstoffe, Parfums, Hydrotrope, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Löslichmacher und Stabilisatoren aus, deren alleinige Funktion darin besteht, einer konzentrierten Formulierung Stabilität, Fließfähigkeit oder andere gewünschte Eigenschaften zu verleihen. Unter "Trockengewicht" oder "Nutzlast" ("Payload") wird der Prozentsatz funktioneller Bestandteile verstanden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. "Aktive Bestandteile" bedeutet oberflächenaktive Stoffe.

Alle Bezugnahmen auf "Zentrifugieren" sollen, falls nichts Gegenteiliges erwähnt ist, sich auf ein Zentrifugieren bei 25 °C 17 h bei der 800fachen normalen Schwerkraft beziehen.

Alle Bezugnahmen auf "Zentrifugieren bei hohem g" bedeutet ein Zentrifugieren mit 20 000 g bei 25 °C. Außer bei Erwähnung des Gegenteils war das Zentrifugieren bei hohem g 5 min ausgeführt worden.

Der Ausdruck "abtrennbare Phase" wird hier zur Bezeichnung von Komponenten oder Komponentengemischen einer gießfähigen Detergentienmischung gebraucht, die jeweils aus der Zubereitung abtrennbar sind, um eine diskrete Schicht

nach dem Zentrifugieren zu bilden. Falls der Zusammenhang nichts anderes ausdrückt, beziehen sich alle Bezugnahmen auf die Zusammensetzung der abtrennbaren Phasen auf die Zubereitungen der durch Zentrifugieren getrennten Phasen und Bezugnahmen auf die Struktur einer Zubereitung beziehen sich auf die nicht-zentrifugierte Zubereitung. Eine einzelne abtrennbare Phase kann zwei oder mehr thermodynamisch diskrete Phasen umfassen, die nicht voneinander durch Zentrifugieren abtrennbar sind, wie z. B. bei einer stabilen Emulsion oder bei Flöckchen.

Der Ausdruck "dispergiert" wird im folgenden verwendet zur Beschreibung einer Phase, die diskontinuierlich als diskrete Teilchen oder Tröpfchen in wenigstens einer anderen Phase verteilt ist. Der Begriff "co-kontinuierlich" beschreibt zwei oder mehr einander durchdringende Phasen, wobei jede dieser Phasen sich kontinuierlich oder als ein kontinuierliches Netzwerk durch ein gemeinsames Volumen erstreckt oder aus diskreten oder dispergierten Elementen gebildet ist, die in Wechselwirkung miteinander stehen, unter Bildung einer kontinuierlichen Matrix, die dazu neigt, die Lage jedes Elements bezüglich der Matrix festzulegen, wenn sich das System im Ruhezustand befindet. "Interdispergiert" beschreibt zwei oder mehr Phasen, die entweder co-kontinuierlich sind oder von denen eine oder mehrere in der anderen oder in den anderen dispergiert ist (sind).

Bezugnahmen auf "feste Phasen" beziehen sich auf Substanzen, die tatsächlich in der Zubereitung im festen Zustand bei Umgebungstemperatur vorliegen und umfassen auch Kristallisations- oder Hydratationswasser, falls nicht im Zusammenhang etwas anderes gemeint ist. Bezugnahmen auf feste Substanzen umfassen Bezugnahmen auf mikrokristalline und kryptokristalline Feststoffe, z. B. Substanzen, deren Kristalle nicht direkt durch optische Mikroskopie beobachtet werden können, aber deren Gegenwart nur angenommen werden

kann. Eine "feste Schicht" ist eine feste, pastenartige oder nicht-gießfähige gelatineartige Schicht, die sich beim Zentrifugieren bildet.

Der Ausdruck "Gesamtwassergehalt" bezieht sich auf Wasser, das als flüssiges Wasser in einer überwiegend wässrigen Phase vorliegt, zusammen mit etwaigem anderen Wasser in der Zubereitung, z. B. Kristallisations- oder Hydratationswasser oder Wasser, das gelöst oder in anderer Weise in irgendeiner überwiegend nicht-wässrigen Phase vorhanden ist. Der Begriff "Trockengewicht" bezieht sich auf Restgewicht nach dem Trocknen auf konstantes Gewicht bei 140 °C.

Der Ausdruck "Formulierung" wird zur Beschreibung der Kombination von Bestandteilen verwendet, die das Trockengewicht einer Zubereitung ausmachen. Somit kann die gleiche Formulierung durch eine Reihe von Zusammensetzungen dargestellt werden, die in ihrem prozentualen Trockengewicht voneinander unterschieden sind.

"Stabil" bedeutet, daß keine Schicht, die mehr als 2 % des gesamten Volumens enthält, sich aus der Masse der Zubereitung innerhalb 3 Monaten beim Raumtemperatur unter normaler Schwerkraft abtrennt.

Der Begriff "Schertest" bedeutet einen Test, wobei eine Probe durch ein gerades 40 mm-Rohr mit einem Innenradius von 0,25 mm unter einem Druck von 35,2 kg/cm² (500 psig) durchgedrückt wird. Der Schertest wurde im Fall aller im nachfolgenden beschriebenen Messungen durchgeführt durch Ansaugen einer Probe in einen Druckkessel von 500 cm³ durch ein großkalibrires Rohr, wobei das großkalibrige Rohr durch das Rohr von 0,25 mm Radius ersetzt wurde und ein Stickstoffdruck von 35,2 kg/cm² im Druckkessel angesetzt wurde, bis letzterer leer war. Das 0,25 mm-Rohr wurde dann durch das großkalibrige Rohr ersetzt, so daß

der Zyklus wiederholt werden konnte. Im allgemeinen erzeugt das genannte Verfahren eine Schergeschwindigkeit von etwa 127.000 s^{-1} .

"Scherstabil" bedeutet Stabilität nach drei Durchgängen durch den Schertest. "Scherinstabil" bedeutet Instabilität nach drei oder mehr Durchgängen durch den Schertest oder bei einer niedrigeren Schergeschwindigkeit. "Nicht-scherempfindlich" bedeutet kein Stabilitätsverlust oder wesentlichen Viskositätsanstieg nach mäßiger Scherkrafteinwirkung. Die Scherempfindlichkeit wird mit einem "Rheomat 30" Viskometer (Contraves) Meßsystem 2 mit Konus und Platte, bei 20°C und linear ansteigender Scherkraft von 0 bis 280 s^{-1} über 1 min (hochputschen) und sofortiges lineares Absenken auf 0 s^{-1} über 1 min ("herunterfegen") gemessen. Nicht-scherempfindlich ist ein Gemisch, wenn es nach dem Zyklus stabil bleibt und die Viskosität bei 150 s^{-1} beim herunterfegen nicht mehr als 10 % über derjenigen beim "hochputschen" ist.

"Temperaturstabil" bedeutet, daß keine Schicht, die mehr als 5 % des Volumens enthält, sich aus der Masse der Zubereitung innerhalb 24 h nach Erhitzen durch Eintauchen einer 20g-Probe in ein Wasserbad, das 190 min bei 90°C gehalten wurde, und sofortiges Eintauchen 10 min in ein Wasserbad von 10°C abtrennt.

Bezugnahmen auf den "pH-Wert" von Detergentiengemischen beziehen auf den pH-Wert, bemessen mit einer kombinierten Glas-/Calomelelektrode (Gerät Pye Unicam 401).

"Leitfähigkeit" bezieht sich auf die spezifische Leitfähigkeit, gemessen bei 25°C bei einer Frequenz von 50 kHz. Die wiedergegebenen Ergebnisse wurden mit einer Leitfähigkeitsbrücke CDM3 "Radiometer" unter Verwendung einer Strömungs- und Pipettenzelle CDC314 gemessen.

Der Ausdruck "erstes Leitfähigkeitsminimum" bezieht auf die graphische Darstellung, wobei die Leitfähigkeit gegen die ansteigende Konzentration von gelöstem Elektrolyt in einer flüssigen Detergentienmischung aufgetragen ist, welche ein festgelegtes Mengenverhältnis aktive Bestandteile zu Wasser enthält und wobei die Leitfähigkeit, die gewöhnlich anfangs auf einen Maximalwert angestiegen ist, auf einen Minimalwert abfällt und danach erneut ansteigt. Der Ausdruck bezeichnet die Elektrolytkonzentration, die diesem Mindestwert entspricht oder die geringste Konzentration von gelöstem Elektrolyt, die einem von mehreren Minima entspricht.

Alle Prozentsätze, falls nichts anderes erwähnt, sind auf das Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, bezogen.

Alle Bezugnahmen auf die "Viskosität", außer wenn etwas anderes beschrieben ist, bedeuten die Viskosität, gemessen in einem Becher- und -spindelviskosimeter bei 25 °C nach 2 min Lauf unter Verwendung eines Bechers mit 20 mm Innendurchmesser und flachem Boden von 92 mm Länge und einem Schwimmkörper von 13,7 mm Durchmesser und 44 mm Länge mit konischen Enden, die einen Horizontalwinkel von 45° aufweisen und einer Spindel von 4 mm Durchmesser. Die Spitze des Schwimmkörpers war 23 mm von der Basis des Bechers entfernt. Dies entspricht dem "Rheomat 30"-Viskosimeter von Contraves, unter Verwendung des Meßsystems C.

"Gießfähig" bedeutet im folgenden eine Viskosität von weniger als 2 Pascal-Sekunden bei einer Schergeschwindigkeit von 136 s^{-1} .

"Viskositätsabfall" bedeutet die Differenz zwischen der Viskosität einer durch Scherkraft sich verdünnenden Zubereitung, gemessen bei 21 s^{-1} und der Viskosität, gemessen bei 136 s^{-1} .

"Fließgrenze" ("Yield Point"), soweit im folgenden angegeben, ist gemessen mit einem Deer-Rheometer Serie II^{ATL} bei 25 °C.

Die " L_1 "-Phase bezeichnet eine klare, flüssige, optisch isotrope, mizellare Lösung eines Tensids in Wasser, die bei Konzentrationen oberhalb der kritischen mizellaren Konzentration auftritt und wobei die Tensidmoleküle vermutlich unter Bildung sphärischer, scheibenförmiger oder flachgestreckter (stabförmiger) Mizellen aggregieren.

"Doppelschicht" bezeichnet eine Schicht eines Tensids, die etwa 2 Moleküle dick ist und die aus zwei aneinander-grenzenden parallelen Schichten gebildet wird, wobei jede Tensidmoleküle enthält, die derart angeordnet sind, daß die hydrophoben Teile der Moleküle im Inneren der Doppelschicht und die hydrophilen Teile an den Außenflächen der Doppelschicht angeordnet sind. "Doppelschicht" wird auch verwendet, um zwischenzählige Schichten zu bezeichnen, die weniger als 2 Moleküle dick sind. Eine zwischenzählige Schicht kann als eine Doppelschicht angesehen werden, bei welcher die beiden Schichten einander durchdringende Teile besitzen, die erlauben, daß jedenfalls eine gewisse Überlappung zwischen den hydrophoben Teilen und der Moleküle der beiden Schichten erfolgt.

"Sphärolit" bedeutet ein kugelförmiger oder sphäroidaler Körper mit Dimensionen von 0,1 bis 50 μm . Sphärolite können manchmal in scheibenförmige, flache, birnenförmige oder hantelförmige Formen verformt sein. "Blase" bezeichnet einen Sphärolit, der eine flüssige Phase enthält, die durch eine Doppelschicht umgrenzt ist. "Mehrfachblase" bedeutet eine Blase, die eine oder mehrere kleinere Blasen enthält.

"Lamellare Phase" bedeutet eine hydratisierte feste Substanz oder eine Flüssigkristallphase, wobei eine Mehrzahl von Doppelschichten in im wesentlichen paralleler Anordnung angeordnet sind und durch Wasserschichten oder eine wässrige Lösung voneinander getrennt sind und die ein ausreichend reguläres Gitter im Abstand von 25 bis 70 Å besitzen, um leicht durch Neutronenbeugung entdeckt zu werden, wenn sie als wesentlicher Mengenanteil einer Zubereitung vorliegen. Im folgenden wird der Ausdruck derart gebraucht, daß konzentrische Mehrfachblasen ausgeschlossen sind.

Der Begriff "G"-Phase bezeichnet eine Flüssigkristall-lamellare Phase des Typs, der auch in der Literatur als "unverdünnte" Phase oder "lamellare" Phase bekannt ist.

Die "G"-Phase existiert bei einem vorgegebenen Tensid oder Tensidgemisch gewöhnlich in einem engen Konzentrationsbereich. Reine "G"-Phasen können gewöhnlich durch Prüfung einer Probe unter einem polarisierenden Mikroskop identifiziert werden zwischen gekreuzten Polarisatoren. Charakteristische Texturen werden beobachtet gemäß der klassischen Veröffentlichung von Rosevear, **JAOCS** Bd. 31, Seite 6281 (1954) oder in **J. Colloid und Interfacial Science**, Bd. 30, No. 4, Seite 50 (1969).

"Sphärische G-Phase" bedeutet Mehrfachbläschen, die durch im wesentlichen konzentrische Schalen von Tensid-Doppelschichten gebildet werden, die mit einer wässrigen Phase abwechseln, welche räumlich getrennt mit einer "G"-Phase vorliegen. **Übliche G-Phasen können einen kleinen Anteil sphärischer G-Phase enthalten.**

Eine "Lauge" bedeutet eine wässrige flüssige Phase, die Elektrolyt enthält, wobei sich diese Phase von einer zweiten flüssigen Phase abtrennt oder räumlich davon getrennt ist, welche mehr aktive Bestandteile und weniger Elektrolyt als die Laugenphase enthält.

"Lamellare Zubereitung" bedeutet eine Zubereitung oder ein Gemisch, wobei der größte Teil des Tensids als lamellare Phase vorliegt oder wobei eine lamellare Phase in erster Linie Faktor der Inhibierung einer Sedimentation ist. "Sphärolitzubereitung" bedeutet eine Zubereitung, wobei der größte Teil des Tensids als Sphärolit vorliegt oder wobei dieser in erster Linie gegen Sedimentation durch eine sphärolitische Tensidphase stabilisiert ist.

Flüssige Detergentien wurden bisher hauptsächlich für Anwendungszwecke mit leichten Belastungen, wie Geschirrwaschmittel, verwendet. Der Markt für Detergentien für schwere Belastungen, z. B. Detergentien für Waschwäsche, wurde durch Pulver beherrscht wegen der Schwierigkeit, eine wirksame Tensidmenge und insbesondere Menge von Gerüstsubstanzen in eine stabile flüssige Formulierung hineinzubringen. Derartige Flüssigkeiten sollten theoretisch preisgünstiger als pulverförmige Detergentien sein, da diese nicht getrocknet werden müssen und vielen Fällen den bei Detergentienpulvern mit Wasser üblicherweise verwendeten Sulfatfüllstoff ersetzen. Sie bieten auch die Möglichkeit der größeren Zweckmäßigkeit und der schnelleren Lösung in Waschwasser als dies bei Pulvern der Fall ist. Versuche, Lösungen der funktionellen Bestandteile zu schaffen, waren in der Technik relativ wenig erfolgreich. Ein Grund für diese Erfolglosigkeit besteht darin, daß die am häufigsten verwendeten und kostengünstigsten Gerüstsubstanzen, z. B. Natriumtripolyphosphat, unzureichend in wässrigen Zubereitungen löslich sind. Darüber hinaus neigen wegen der Aussalzeffekte größere Mengen von gelösten Gerüstsubstanzen dazu, die Menge Tensid zu senken, die gelöst werden kann, und umgekehrt. Kaliumpyrophosphat-Gerüstsubstanzen, zusammen mit Aminsälsalzen der aktiven Bestandteile, die löslicher sind, wurden als Alternative zu den Natriumsalzen ausprobiert, haben sich aber nicht als kostengünstig erwiesen. Nicht mit Gerüstsubstanzen versehene flüssige Detergentien mit hohen Tensidgehalten wurden für Waschwäsche in den Handel gebracht, sind aber für Gebiete mit hartem Wasser ungeeignet und haben sich nur eines begrenzten Erfolgs erfreut, der hauptsächlich auf Märkte beschränkt ist, wobei die Verwendung wirksamer Gerüstsubstanzen gesetzlichen Beschränkungen unterworfen ist und der Wettbewerb bei Pulvern entsprechend weniger hart ist.

Eine andere Lösungsform ist der Versuch, überschüssige Gerüstsubstanz als feste Substanz in einer flüssigen,

mizellaren Lösung oder Emulsion des Tensids zu suspendieren. Das Problem bestand jedoch darin, das System zu stabilisieren, um die Gerüstsubstanz in Suspension zu halten und eine Sedimentation zu verhüten. Die Literatur hat zahlreiche relativ ausgeklügelte Formulierungen vorgeschlagen, einschließlich die Verwendung teurer Kaliumsalze anstelle der billigeren Natriumsalze und von Löslichkeitsvermittlern, wie Hydrotropen; Dispergiermitteln oder Lösungsmitteln, die alle verhüten haben, daß eine potentielle Kostenersparnis verwirklicht werden konnte. Selbst mit solchen Zusätzen von außen her wurde es für notwendig gehalten, relativ geringe Konzentration^{en} von festen Gerüstsubstanzen zu verwenden, wobei eine begrenzte Waschwirkung erzielt wurde. Diese Lösung wurde durch bestimmte Annahmen gespeist: daß der aktive Bestandteil möglichst weitgehend in Lösung vorliegen sollte; daß die Menge aktiver Bestandteile relativ hoch sein sollte; daß die Menge suspendierter Substanz minimal sein sollte, um Schwierigkeiten bei der Stabilisierung der Suspension gegen Sedimentation zu vermeiden; daß spezielle Verdickungsmittel oder Stabilisatoren wesentlich sind, um die Sedimentation zu verhüten; und daß Elektrolyte, die das Tensid schwerlöslich machen, vermieden werden oder nur in sehr geringen Mengen verwendet werden.

Ein hauptsächliches Kennzeichen des bisherigen Standes der Technik bestand in seiner empirischen Natur. Es wurde keine allgemeine Theorie vorgeschlagen, die annehmbar war und die Stabilität einiger Zubereitungen und die Instabilität anderer Zubereitungen erklärte. Es gibt daher keinen Weg vorherzusagen, welche Zubereitungen stabil sein werden, und es gibt keine allgemeine Verfahrensweise, um eine neue stabile flüssige Detergentienmischung zu schaffen. Nach dem Stand der Technik gibt es keine allgemein anwendbare Lehre, und selbst die spezifischen Beispiele der meisten Patente des Standes der Technik über flüssige Detergentien betreffen Zubereitungen, die sich innerhalb einiger Wochen abtrennen. Die relativ wenigen Ausnahmen wurden offensichtlich zufällig entdeckt, und es war keine Extra-

polution möglich.

Produkte dieser Art wurden kommerziell in Europa und Australien eingeführt, haben jedoch verschiedene ernste Nachteile, wie durch Scherkräfte oder Lagern unter extremen klimatischen Temperaturbedingungen bedingte Instabilität,

Die Produkte hatten ein schlechtes Waschverhalten wegen des geringen Gewichtsverhältnisses Gerüstsubstanz; aktiver Bestandteil oder wegen der geringen Alkalinität. Sie haben auch Anzeichen unerwünschter Empfindlichkeit gegen mechanische und/oder thermische Belastung gezeigt.

Daher trennen sich manche Gemische bei Schereinwirkung auf, andere werden übermäßig viskos und die meisten trennen sich beim Lagern bei 0°C oder 40°C. Die Beseitigung solcher Nachteile wird aber nicht vom Stand der Technik gelehrt.

Zusätzlich zu den in großtechnischem Maßstab entwickelten Gemischen wurden viele Zubereitungen in der Literatur vorgeschlagen, die nicht in der Praxis für technische

Auswertung geeignet sind. Im typischen Fall sind solche Zubereitungen instabil oder unzureichend stabil, um ein normales Lagern ohne Sedimentation zu überstehen, oder sie sind zu teuer bei der Herstellung in Beziehung zu ihrer Waschwirkung, als daß sie für die technische Entwicklung in Betracht kämen.

Kürzlich wurde eine Reihe von Zubereitungen vorgeschlagen, wobei die aktiven Bestandteile ein Netzwerk einer lamellaren Phase bilden, die von der wässrigen Phase durch Zentrifugieren abtrennbar ist, wobei diese Phase eine Gelstruktur bildet, die in der Lage ist, suspendierte Teilchen von fester Gerüstsubstanz zu stützen. Die Gelstruktur wird durch Zugabe von ausreichenden Mengen Elektrolyt zur Aussalzung des aktiven Bestandteils erhalten, so daß eine wässrige Laugenphase und eine abtrennbare lamellare Phase gebildet wird und der Feststoffgehalt oberhalb der Stabilitätsschwelle und unterhalb des Grenzwertes für die Gießfähigkeit gehalten wird. Die Elektrolytmenge, die benötigt wird, hängt von der Hydrophilizität und dem Schmelzpunkt des Tensids ab, und ob irgendwelche solubilisierende Zusätze, wie Hydrotrope oder Lösungsmittel, vorhanden sind. Die genannten Gellzubereitungen neigen dazu, einen höheren Trockengehalt zu haben und ein höheres Verhältnis Gerüstsubstanz : aktiver Bestandteil zu haben und bezüglich der Kosten wirksamer als bekannte, handelsübliche flüssige Zubereitungen zu sein. Tatsächlich sind die besten der genannten lamellaren Gelzubereitungen kostengünstigere Mittel zur Entfernung von Schmutz als die besten Waschpulver.

Jedoch zeigen die bisher veröffentlichten lamellaren Zubereitungen eine Beweglichkeit, die geringer ist, als das Optimum für einige Zwecke.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun eine neue Gruppe von Zubereitungen gefunden, bestehend aus Elektrolyt, aktiven Bestandteilen und Wasser, die in der Lage ist, Feststoffe zu suspendieren, wie Gerüstsubstanzen, unter Bildung stabiler Zubereitungen, bei denen ein verbessertes Waschverhalten mit einer zufriedenstellenden Mobilität kombiniert ist. Es wird angenommen, daß die neuen Zubereitungen ihre Stabilität auf eine vorher nicht veröffentlichte sphärolitische Struktur zurückführen, und es wurde ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von stabilen, beweglichen Zubereitungen gefunden mit überlegenem Waschverhalten aus einem weiten Bereich unterschiedlicher aktiver Bestandteile.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zeigen wenigstens einen der folgenden Vorteile, verglichen mit bisher auf dem Markt befindlichen Produkten: einen hohen Trockensubstanzgehalt, ein hohes Verhältnis Gerüstsubstanz zu Tensid; verbesserte Stabilität; geringere Kosten wegen der Verwendung billigerer Bestandteile und einer leichteren Herstellung; hohe Mobilität; verbessertes Waschverhalten; hoher pH-Wert und/oder Alkalinität; gute Stabilität bei hohen und/oder niedrigen Lagertemperaturen **und zufriedenstellendes Verhalten bei Scherkräfteinwirkung.**

Es wurde gefunden, daß, wenn aktive Bestandteile, gelöster Elektrolyt und Wasser in bestimmten Mengenverhältnissen vorhanden sind, was von den bestimmten benutzen aktiven Bestandteilen ^{und} Elektrolyt abhängt, die ausgewählt werden, eine **stabile** sphärolitische Zubereitung erhalten wird, die in der Lage ist, feste Teilchen zu suspendieren, wie Gerüstsubstanzen. Es wurde gefunden, wie derartige Zubereitungen erhalten werden und wie sie durch verschiedene physikalische Charakteristika identifiziert werden können. Weiterhin wurde gefunden, wie die Mengenverhältnisse von aktiven Bestandteilen und Elektrolyt

optimiert werden können, um Zubereitungen zu erhalten, die gegenüber Scherbeanspruchung und gegenüber

Schwankungen^{x)} und gegenüber hohen pH-Werten oder Alkalinität stabil sind und die sehr beweglich sind. Anders als die Zubereitungen, wie sie durch den jüngsten Stand der Technik exemplifiziert sind, bezüglich lamellarer Zubereitungen, sind die erfindungsgemäßen neuen Zubereitungen, anscheinend durch das Tensid, das in einer sphärolitischen und nicht in einer lamellaren Phase vorliegt, stabilisiert.

Der Stand der Technik, bezogen auf flüssige Detergentien, ist überaus umfangreich. Für die erfindungsgemäßen Zwecke können jedoch diejenigen zahlreichen Literaturstellen, die sich auf Flüssigkeiten für geringe Belastungen und nicht mit Gerüstsubstanzen oder doch mit Gerüstsubstanzen versehenen klaren flüssigen Detergentien für Waschw Zwecke beziehen, wobei alle Bestandteile in Lösung vorliegen, unberücksichtigt bleiben. Der Grad von Gerüstsubstanzen ist wesentlich geringer als wünschenswert.

Kürzliche allgemeine Zusammenfassungen des gegenwärtigen Standes der Technik umfassen JAOCs (April 1981), Seite 356A "Heavy Duty Laundry Detergents", welche Literaturstelle eine Zusammenfassung von typischen handelsüblichen flüssigen Formulierungen umfaßt, sowie "Recent Changes in Laundry Detergents" von Rutkowski, veröffentlicht 1981 von Marcel Dekker Inc. in der Reihe "Surfactant Science".

Die drei grundsätzlichen Wege, um sich dem Problem der Formulierung voll mit Gerüstsubstanzen versehener flüssiger Detergentien zu nähern, bestanden darin, ein Tensid in einer wässrigen Gerüstsubstanzlösung zu emulgieren, eine feste Gerüstsubstanz in einer wässrigen Lösung oder Emulsion eines Tensids zu suspendieren oder suspendierte feste Gerüstsubstanz in einem Gel mit einer lamellaren Matrix eines Tensids zu suspendieren.

x) die wahrscheinlich beim Lagern unter vielen Klimaverhältnissen auftreten.

Die erste Möglichkeit ist in den USA-Patentschriften 3 235 505, 3 346 503, 3 351 557, 3 509 059, 3 574 122, 3 328 309 und der Kanadischen Patentschrift 917 031 ausgeführt. In allen diesen Patentschriften wird eine wässrige Lösung eines wasserlöslichen Builders ausreichend konzentriert, um das Tensid auszusalzen (gewöhnlich vom flüssigen, nicht-ionischen Typ), und das letztere wird in dem wässrigen Medium als kolloidale Tröpfchen dispergiert, mit Hilfe verschiedener Emulgatoren. In jedem Fall ist das System eine klare Emulsion, die allgemein relativ geringe Gehalte Gerüstsubstanz enthält und unerwünscht aufwendig wegen der Kosten der Verwendung löslicher Gerüstsubstanzen ist.

Der zweite Fall ist beispielsweise veröffentlicht in den Britischen Patentschriften 855 893, 948 617, 943 271, 1 468 181, 1 506 427, 2 028 365, der Europäischen Patentschrift 38 101, der Australischen Patentschrift 522 983, den USA-Patentschriften 4 018 720, 3 232 878, 3 075 922 und 2 920 045 wiedergegeben. Die in diesen Patentschriften beschriebenen **Gemische sind entweder instabil oder nicht temperatur- oder scherstabil.**

Handelsübliche Produkte, die den Beispielen von zwei dieser Patentschriften entsprechen, wurden kürzlich in Australien und Europa auf den Markt gebracht. Insbesondere hat eine Zubereitung entsprechend der Australischen Patentschrift 522 983 ein gewisses Ausmaß von Erfolg im Handel gehabt, **war aber scherkraftempfindlich.**

Das dritte Beispiel ist in der Europäischen Patentschrift 86 614 beschrieben. Die dort beschriebenen Zubereitungen zeigen eine Matrix aus lamellarem, festem oder Flüssigkristall-Tensid. Solche Zubereitungen können Viskositäten

haben, die höher als erwünscht ^{für} bestimmte Zwecke sind.

Ein unterschiedlicher Lösungsversuch besteht darin, feste Gerüstsubstanz in einem wasserfreien, flüssigen, nicht-ionischen Tensid zu lösen, z. B. gemäß der Britischen Patentschrift 1 600 981. Solche Systeme sind aufwendig und bezüglich der Wahl des Tensids beschränkt und ergeben nicht zufriedenstellende Spüleigenschaften. Der Gerüstsubstanzgehalt ist zwar hoch bezüglich der Gesamtzubereitung, aber niedrig bezüglich der aktiven Bestandteile, und daher ist das Gemisch wenig kostengünstig.

Verschiedene Patentschriften beschreiben Emulsionen, bei denen die Gerüstsubstanz in der dispergierten Phase einer Emulsion und nicht in Suspension vorliegt. Die USA-Patentschrift 4 057 506 beschreibt die Herstellung von klaren Emulsionen von Natriumtripolyphosphat, und die USA-Patentschrift 4 107 067 beschreibt inverse Emulsionen, bei denen eine wässrige Lösung des Builders in einem System aus Flüssigkristall-Tensiden dispergiert ist.

Es kann auch Bezug genommen werden auf zahlreiche Patentschriften, die sich auf Reinigungsmittel für harte Oberflächen beziehen, wobei ein Schleifmittel gewöhnlich in einer wässrigen Lösung eines Tensids suspendiert ist, z. B. gemäß der Britischen Patentschrift 2 031 455 und den USA-Patentschriften 3 281 367, 3 813 349, 3 956 158 und 4 302 347. Jedoch schließen im allgemeinen die niedrigen Gehalte an Tensid, die Abwesenheit von Gerüstsubstanz und die Gegenwart von hohen Konzentrationen von Schleifmitteln im allgemeinen diese Patentschriften davon aus, bei der Formulierung von Waschdetergentien eine Hilfestellung zu geben.

Andere Publikationen von möglichem Interesse sind die folgenden: Australische Patentschrift 507 431, die Suspensionen von Gerüstsubstanz in wässrigem Tensid beschreibt, die mit Natriumcarboxymethylcellulose oder Ton als

Verdickungsmittel stabilisiert sind. Die Gehalte an funktionellen Bestandteilen und insbesondere von Gerüstsubstanz in den als Beispiel wiedergegebenen Formulierungen sind jedoch nicht ausreichend für ein voll annehmbares Handelsprodukt, und die Stabilität ist nicht ausreichend, um eine brauchbare Lagerfähigkeit zu schaffen.

Die USA-Patentschrift 3 039 971 beschreibt eine Detergentienpaste, die den Builder in Lösung enthält;

die Französische Patentschrift 2 283 951 beschreibt Suspensionen von Zeolith-Gerüstsubstanzen in Systemen mit nicht-ionischen Tensiden. Die Zubereitungen sind jedoch steife Pasten und keine mobilen Flüssigkeiten.

Die USA-Patentschriften 3 346 504 und 3 346 873 beschreiben das Solubilisieren von Sultainen mit Hydrotropen, die dort als "Elektrolyt" bezeichnet werden.

Die Reihe ACS-Symposium Nr. 194 "Silicates in Detergents" beschreibt die Wirkung von Silikaten auf flüssige Detergentien.

Es ist hier festzustellen, daß jede der vorstehenden Hinweise auf Patentschriften aus dem sehr umfangreichen Stand der Technik ausgewählt wurde und daß relevante Aspekte mittels Vorurteilen beleuchtet werden, unter Verwendung der Kenntnisse der Erfindung als Führer für die Auswahl und die Beleuchtung dieses Standes der Technik. Der gewöhnliche Fachmann würde zum Zeitpunkt der ersten beanspruchten Priorität und ohne Wissen von der Erfindung nicht notwendigerweise die Patente als besonders erheblich ausgewählt haben oder die dort veröffentlichten Aspekte als von besonderem Interesse oder von Relevanz erkannt haben.

Die vorstehende Zusammenfassung zeigt daher nicht das Gesamtbild des Standes der Technik, wie es der gewöhnliche Fachmann hat.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung schafft die Erfindung eine Zubereitung, bestehend im wesentlichen aus Wasser, aktiven Bestandteilen und Elektrolyt, wobei diese Zubereitung Eigenschaften zum Suspendieren fester Substanzen besitzt und wobei die Menge des vorhandenen Elektrolyts ausreicht, ein Gemisch zu bilden, das temperaturstabil, nicht Scherkraftempfindlich und praktisch nicht lamellar ist.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform schafft die Erfindung eine Zubereitung, die hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt und 9 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, aktive Bestandteile enthält und welche Eigenschaften besitzt, feste Stoffe zu suspendieren, wobei der Elektrolyt in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, raumfüllende sphärolitische Flocken zu bilden, die temperaturstabil und Scherkraftunempfindlich sind.

Gemäß einer dritten Ausführungsform schafft die Erfindung eine stabile, gießfähige Detergentienzubereitung mit Feststoff-suspendierenden Eigenschaften, enthaltend Wasser, aktive Bestandteile und ausreichend Elektrolyt, eine dispergierte stabile Phase zu bilden, die wenigstens einen Teil der aktiven Bestandteile enthält, entsprechend einem Kurvenloch bei der graphische Darstellung Leitfähigkeit gegen Elektrolytkonzentration, welches das Leitfähigkeitsminimum enthält, wobei die Elektrolytkonzentration im Bereich liegt, in welchem das Gemisch temperaturstabil und Scherkraft-unempfindlich ist.

Vorzugsweise reicht in den vorstehenden Ausführungsformen die Elektrolyt-Konzentration aus, um scherstabile Gemische zu schaffen. Vorzugsweise enthalten diese Ausführungsformen suspendierte Feststoffe, wie Gerüstsubstanzen und/oder Poliermittel. Diese können im flüssigen Medium unlöslich, in Sättigungskonzentration als in Löslichkeitsverhindernden Kapseln vorliegen.

Gemäß einer vierten Ausführungsform schafft die Erfindung eine stabile, gießfähige Zubereitung, bestehend aus Wasser, aktivem Bestandteil, Elektrolyt und suspendierter fester Substanz, wobei die Elektrolytmenge ausreicht, eine Scherstabile, sphärolitische Mischung mit einem Fließpunkt von 1 bis 15 Dyn x cm⁻² zu bilden. Vorzugsweise ist der Fließpunkt größer als 1,5, insbesondere größer als 2, am meisten bevorzugt mehr als 2,5, z.B. über 3 und vorzugsweise kleiner als 10 Dyn x cm⁻². Vorzugsweise ist die Viskosität bei 136 s⁻¹ unter 1,5 insbesondere unter 1, z.B. 0,2 - 0,6 Pascal-Sekunden.

Gemäß einer fünften Ausführungsform schafft die Erfindung eine stabile, gießfähige Detergentienzubereitung, bestehend hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt und von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, aktive Bestandteile, wobei das Verhältnis Gesamtgewicht Gerüstsubstanz : aktiver Bestandteil 1,4 : 1 bis 4 : 1 beträgt und die Elektrolytmenge ausreicht, ein scherstabiles nicht-lamellares Gemisch zu bilden. Das Gemisch kann zusätzlich übliche kleinere Bestandteilmengen enthalten. Vorzugsweise liegen die aktiven Bestandteile in Mengen von 10 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 14 Gew.-% vor und das Verhältnis Gesamtgewicht Gerüstsubstanz : aktiver Bestandteil ist 1,5 : 1-3 : 1, z.B. 1,9 : 1 bis 2,5 : 1.

Gemäß einer sechsten Ausführungsform schafft die Erfindung eine gegen Scherkräfte stabile sphärolytische flüssige gießfähige Detergentienmischung aus Wasser, 5-25 Gew.-% aktive Bestandteile bezogen auf das Gesamtgemisch, Elektrolyt und suspendierter Gerüstsubstanz mit wenigstens 35 Gew.-% Gesamt-trockengehalt, wobei die Elektrolytmenge für die Schaffung einer scherstabilen, sphärolytischen Mischung ausreicht.

Gemäß einer siebten Ausführungsform schafft die Erfindung eine stabile, gießfähige Detergentienmischung, enthaltend Wasser, 5-25 Gew.-% aktive Bestandteile, Elektrolyt und suspendierte Gerüstsubstanz, wobei die Mengenverhältnisse Gerüstsubstanz : aktive Bestandteile 1,5 : 1 bis 4 : 1 beträgt und die Elektrolytmenge ausreicht, eine bei 40°C lagerstabile sphärolytische Masse zu bilden. Vorzugsweise ist die Elektrolytmenge ausreichend, das Gemisch ^{temperatur-}stabil zu machen.

Gemäß einer achten Ausführungsform schafft die Erfindung eine gießfähige, flüssige stabile Detergentienmischung aus Wasser, 5 - 20 Gew.-% aktive Bestandteile, Elektrolyt und suspendierter fester Gerüstsubstanz mit einem Verhältnis Gerüstsubstanz : aktive Bestandteile = 1:1 bis 4:1 und ausreichender Elektrolytmenge für eine temperaturstabile, nicht scherempfindliche Zubereitung, die sich beim Zentrifugieren in eine wäßrige Schicht mit mehr als 50 % der aktiven Bestandteile und eine feste Schicht auftrennt.

Gemäß einer neunten Ausführungsform schafft die Erfindung eine stabile, gießfähige Detergentienmischung, enthaltend Wasser, 3-14 Gew.-% aktive Bestandteile, gelösten Elektrolyt und suspendierte feste Gerüstsubstanz und ggf. übliche Bestandteile in geringer Menge, wobei die Mischung beim Zentrifugieren in eine feste Schicht und eine einzelne flüssige Schicht mit einem Fließpunkt über $1,5 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ auftrennt.

Gemäß einer zehnten Ausführungsform schafft die Erfindung eine Detergentienmischung, bestehend hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt, aktiver Bestandteil, wobei die aktiven Bestandteile beim ersten Leitfähigkeitsminimum eine stabile Mischung bilden und die Elektrolytmenge ausreicht, dem Gemisch einen Fließpunkt von über $1,5 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ und eine Viskosität bei 136 s^{-1} unter 0,28 Paskal-Sek. verleiht.

Gemäß einer elften Ausführungsform schafft die Erfindung eine gießfähige stabile Detergentienmischung auf der Basis von Wasser enthaltend Wasser, einen Elektrolyt, wenigstens aktiven Bestandteil und Gerüstsubstanz, wobei eine erste überwiegend wäßrige abtrennbare Flüssigkeitsphase, die wenigstens einen Teil des Elektrolyten in Lösung von 50 - 80 Gew.-% des Gesamtgewichts aktive Bestandteile enthält, wenigstens eine dispergierte abtrennbare feste Phase mit wenigstens einem Teil der Gerüstsubstanz vorliegt. Die wäßrige Phase besteht zu wenigstens 40 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, z.B. wenigstens 60 Gew.-% aus Wasser.

Gemäß einer zwölften Ausführungsform schafft die Erfindung eine gießfähige, stabile, auf Wasser basierende stabile Detergentienmischung mit mehr als 35 Gew.-% Gesamttrockensubstanzgehalt und einem pH-Wert über 9 aus Wasser, gelöstem Elektrolyt

und wenigstens 5 Gew.-% aktive Bestandteile und wenigstens 16 Gew.-% Gerüstsubstanz, wobei die Elektrolytmenge ausreicht, das Gemisch scherstabil zu machen, aber nicht ausreicht, daß die aktiven Bestandteile einen wesentlichen Teil einer lamellaren Phase bilden.

Gemäß einer dreizehnten Ausführungsform schafft die Erfindung eine flüssige Detergentienmischung auf Basis von Wasser, enthaltend ausreichend aktive Bestandteile zur Bildung von raumfüllenden Flocken von Tensiden, die Sphärolite enthalten, die mit einer wäßrigen Phase interspergiert sind und eine Menge Elektrolyt von nicht mehr als derjenigen, die dem ersten Leitfähigkeitsminimum der graphischen Aufzeichnung der elektrischen Leitfähigkeit gegen die Elektrolytkonzentration entspricht, aber unter derjenigen liegt, die der Bildung einer lamellaren Phase entspricht und ausreicht, das Gemisch nicht scherempfindlich zu machen.

Gemäß einer vierzehnten Ausführungsform schafft die Erfindung eine gießfähige, stabile Detergentienmischung, enthaltend Wasser, Elektrolyt, aktive Bestandteile und Gerüstsubstanz, die sich auftrennt beim Zentrifugieren gemäß obiger Definition in mindestens zwei Schichten, umfassend eine überwiegend wäßrige Schicht, die gelösten Elektrolyt enthält, wobei wenigstens 10 Gew.-% der Gesamtmenge Wasser ist, und 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aktive Bestandteile und eine feste Schicht, die wenigstens einen Teil der Gerüstsubstanz enthält.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform schafft die Erfindung eine sphärolitische, stabile Detergentienmischung, enthaltend Wasser, aktiven Bestandteil und Elektrolyt, die beim Zentrifugieren mit hohen g-Werten keine klare getrennte wäßrige Phase bei 20.000 g über 90 min bildet.

In weiteren Einzelheiten umfaßt die Erfindung stabile, gießfähige, flüssige Detergentienmischungen, enthaltend Wasser, aktiver Bestandteil und Elektrolyt, wobei alle diese Zubereitungen wenigstens ein, aber nicht notwendigerweise alle folgenden Eigenschaften erfüllen: sie umfassen eine sphärolitische Phase, die mit einer L_1 -Phase oder Laugen-Phase interspergiert ist und vorzugsweise co-kontinuierlich mit der L_1 - oder Laugen-Phase verläuft; sie sind im wesentlichen nicht-lamellar; sie umfassen ein Flockensystem, das vorzugsweise raumfüllend ist; sie umfassen ein Flockensystem, das aus Teilchen gebildet wird, die aus den aktiven Bestandteilen bestehen, die vorzugsweise Tensid enthaltende Sphäroliten darstellen, die typisch konzentrierte Schalen aus aktivem Bestandteil darstellen, die sich mit einer wäßrigen Laugenphase abwechselt, mit einem Abstand von 60-100 Å, vorzugsweise 70-90 Å, wie 75 -85, z.B. 80 Å, sie haben Sphärolithen von 0,5-5 µm, vorzugsweise 0,6-5µm Durchmesser mit "Malteserkreuz"-Textur bei Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren in Vergrößerung, sie verdünnen sich unter Scherkrafteinwirkung; sie haben einen Viskositätsabfall größer als 0,35, vorzugsweise größer als 0,4 und am meisten bevorzugt größer als 0,45 Pascal-Sekunden, vorzugsweise weniger als 2 Pascal-Sekunden, z.B. 0,475 bis 1,5, insbesondere 0,48 bis 1,1 Pascal-Sekunden; sie haben einen hohen Trockensubstanzgehalt an funktionellen Bestandteilen, typisch größer als 20 Gew.-%, z.B. 25 bis 75 Gew.-% und noch bevorzugt wenigstens 30, vorzugsweise wenigstens 35 und am meisten bevorzugt wenigstens 40 Gew.-%; sie enthalten ein hohes Verhältnis Gerüstsubstanz : aktivem Bestandteil von z.B. mehr als 1 : 1, vorzugsweise 1,2 : 1 bis 4 : 1, wie 1,4 : 1 - 4 : 1 am meisten bevorzugt 1,5 : 1 bis 3,5 : 1; sie enthalten mehr als 5 und vorzugsweise mehr als 8 Gew.-% der Zubereitung an aktiven Bestandteilen; sie enthalten weniger als 25 %, vorzugs-

weise weniger als 20 %, z.B. unter 15 % oder 14,5 % bzw. 14 %, z.B. 10 bis 13,5 Gew.-% der Zubereitung an aktiven Bestandteilen; sie bilden eine einzelne wäßrige Schicht und eine feste Schicht beim Zentrifugieren, wobei die wäßrige Schicht vorzugsweise einen Fließpunkt von wenigstens 1, vorzugsweise unter $1,5 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ z.B. 2 bis $10 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ und typisch eine Viskosität von weniger als 1,5 Pascal-Sekunden bei 136 s^{-1} besitzt; das Mengenverhältnis aktiver Bestandteil in der überwiegend wäßrigen Schicht, die nach dem Zentrifugieren gebildet wird, basierend auf der Gesamtmenge aktiver Bestandteil in der Zubereitung, ist größer als 50 %, vorzugsweise größer als 55 %, z.B. mehr als 60 %, aber weniger als 90 %, vorzugsweise weniger als 85 %, z.B. weniger als 80 %, wie 75 bis 65 %; keine klare Laugenschicht wird beobachtet beim Zentrifugieren mit hohen

Erdbeschleunigungswerten über 90 min; der pH-Wert der Zubereitung ist größer als 8,5, vorzugsweise 9 bis 13, z. B. 9,5 bis 12; die Zubereitung bildet eine Waschlauge bei 0,5 % Trockengewicht mit einem pH-Wert über 9,7, vorzugsweise größer als 10, z. B. 10,9 bis 11,1, wobei die Alkalinität ausreicht, wenigstens 0,8 cm³ n/10 Salzsäure zur Reduzierung des pH-Wertes von 100 cm³ Waschlauge von 0,5 % Trockengewicht auf 9 zu **benötigen**, vorzugsweise um 1 ml Waschlauge, z. B. 4,7 bis 8,6 cm³ Waschlauge auf diesen Wert zu bringen, und wobei wenigstens eine überwiegend wässrige flüssige Phase ausreichend Elektrolyt enthält, um eine Konzentration von wenigstens 0,3, vorzugsweise wenigstens 0,5, insbesondere wenigstens 1,2, z. B. 2,0 bis 4,5 g-Ionen je Liter totales Alkalimetall und/oder Ammoniumkationen mitzubilden; die Konzentration des Elektrolyten ist größer als diejenige, die dem ersten Leitfähigkeitsminimum der graphischen Darstellung der Leitfähigkeit gegen die Elektrolytkonzentration entspricht; wobei die Leitfähigkeit nicht mehr als 2 mS größer als die Leitfähigkeit am ersten Leitfähigkeitsminimum ist, die Konzentration des Elektrolyten unterhalb derjenigen liegt, die die Bildung eines erheblichen Mengenanteils der lamellaren Phase verursacht; die Elektrolytkonzentration liegt oberhalb des Minimums, die eine stabile Zubereitung und vorzugsweise oberhalb des Minimums, die eine gegen Scherkräfte stabile Zubereitung schafft,^{x)} die Leitfähigkeit der Zubereitung liegt unterhalb 15 mS je cm, und die Zubereitung enthält wenigstens 15 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-% Gerüstsubstanz; die Gerüstsubstanz ist wenigstens überwiegend Natriumtripolyphosphat, und die Gerüstsubstanz enthält Alkalimetallsilikat und/oder -carbonat, vorzugsweise Natriumsilikat und/oder Natriumcarbonat; die Viskosität der Zubereitung bei einer Schergeschwindigkeit von 136⁻¹ liegt zwischen 0,1 und 2 Pascal-Sekunden, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 Pascal-Sekunden, z. B. 0,3 bis 0,6 Pascal-Sekunden. Die Zubereitung hat einen Fließpunkt vorzugsweise von wenigstens 1,

x) die Zubereitung ist nicht schererempfindlich, sie ist temperaturstabil, insbesondere bei 40°C;

insbesondere wenigstens 1,5, z.B. wenigstens 2 und vorzugsweise unter 30, z.B. unter 20 oder 15, vorzugsweise unter 10 dyn/cm^2 ; eine Phase enthält Gerüstsubstanz, umfassend feste Teilchen mit einer maximalen Teilchengröße unterhalb derjenigen Grenze, bei der die Teilchen eine Sedimentationsneigung haben; die Zubereitung ist scherstabil.

Wechselwirkungen von Elektrolyt und Tensid

Wenn die Konzentration von gelöstem Elektrolyt in einem entsprechenden wässrigen Gemisch mit Tensiden fortschreitend von Null ansteigen gelassen wird, durchläuft die Zubereitung im Normalfall eine Reihe von leicht erkennbaren Stufen, wie folgt.

Stufe 1

Zunächst steigt die Leitfähigkeit auf ein Maximum, während welcher Stufe die Viskosität ansteigt und die anfangs klare, optisch isotrope L_1 -Phase anzeigende Bildung von Sphäroliten anzuzeigen beginnt. Die Sphäroliten sind unter dem Mikroskop sichtbar und zeigen eine sogenannte "Malteserkreuz-Textur", gewöhnlich in Verbindung mit sphärolitischen G-Phasen bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Lichtpolarisatoren. Die Neutronenbeugung zeigt jedoch keine Anzeichen einer G-Phase oder irgendeiner anderen Flüssigkristallphase und stimmt überein mit einer im wesentlichen mizellaren Zubereitung.

Die Zubereitungen von Stufe I sind im allgemeinen klar und stabil, aber besitzen keine Kapazität der Suspendierung fester Teilchen.

Stufe II

In der zweiten Stufe fällt die Leitfähigkeit mit ansteigender Elektrolytkonzentration ab, und die Zubereitung wird trübe. Das Zentrifugieren mit hohen g -Werten trennt die Zubereitung in eine klare wässrige Phase und eine trübe "Emulsionsphase", wobei das Volumenverhältnis der letztgenannten Phase mit ansteigender Elektrolytkonzentration ansteigt. Unter dem Mikroskop werden Sphärolite in wachsender Zahl und immer kleiner werdender Größe beobachtet, die zu losen Flocken aggregieren, welche durch optisch isotrope Bereiche getrennt sind, wobei diese Flocken dichter werden, wenn die Elektrolytkonzentration ansteigt.

Neutronenbeugungsstudien stimmen überein mit verminderten mizellaren Konzentrationen und einer ansteigenden Verhältniszahl größerer Körper, aber nicht mit der Gegenwart irgendeines bedeutenden Mengenanteils einer G-Phase. Die Zubereitungen von Stufe II sind trübe und instabil, und sie sedimentieren schnell.

Stufe III

Die Leitfähigkeit fällt auf ein Minimum und beginnt dann anzusteigen. Die Zwischenräume zwischen den Sphärolitflocken verschwinden, und die Sphärolite bilden eine raumfüllende Flockenstruktur, die sich durch die flüssige Phase hindurch erstreckt. Das Zentrifugieren bei hohen g -Werten trennt eine wässrige Phase nicht ab, selbst wenn 90 min lang zentrifugiert wird. Eine Fließgrenze wird beobachtet, die auf ein Maximum ansteigt, und die Zubereitung verdünnt sich mit wachsender Scherkraft mit einem ausgeprägten Viskositätsabfall.

Die Neutronenbeugung zeigt keine Anzeichen irgendwelcher wesentlicher Mengenanteile einer lamellaren Phase. Die

Messung der kernmagnetischen Resonanz ergibt in ähnlicher Weise keine Anzeichen für einen wesentlichen Gehalt an G-Phase und zeigt eine niedrige Konzentration an mizellarem Tensid. Elektronenmikroskopie zeigt an, daß wenigstens einige der Sphäroliten Mehrfachbläschen darstellen mit einer im wesentlichen konzentrischen Anordnung von Schalen oder überlappenden Teilschalen, möglicherweise mit breiteren Abständen als in einer normalen G-Phase.

Zubereitungen der Stufe III sind stabil und in der Lage, feste Teilchen unter Bildung einer stabilen Suspension zu suspendieren. Derartige Zubereitungen der Stufe III stellen die Erfindung dar.

Stufe IV

Weitere Zugabe von gelöstem Elektrolyt verursacht eine fortschreitende Verkleinerung der Größe der Sphäroliten und eine Intensivierung des Glanzes der "Malteserkreuz"-Textur. Die Sphäroliten hören auf, den Raum zu füllen und bilden diskrete Flocken, die durch optisch isotrope Bereiche getrennt sind. Die Fließgrenze und der Viskositätsabfall fallen ab, und die Leitfähigkeit steigt auf ein Maximum oder beginnt die Grenzen zu überschreiten. Die Neutronenbeugung zeigt Anzeichen von wesentlichen Mengen G-Phasen. Zentrifugieren mit hohen g -Werten trennt eine klare Laugenphase von einer trüben Schicht ab. Die Zubereitung ist instabil, neigt zum Absitzen und ist nicht in der Lage, feste Teilchen zu suspendieren.

Stufe V

Eine lamellare Zubereitung des in der EU-PS 0 086 614 beschriebenen Typs wird gebildet. Wenn der Wassergehalt auf denjenigen Gehalt eingestellt wird, der benötigt wird,

eine stabile Zubereitung zu ergeben, wird die Viskosität relativ hoch.

Die vorgenannte Stufenfolge ist typisch für die Wechselwirkungen von Elektrolyten mit vielen verschiedenen wässrigen Tensidgemischen. Wenn die Zubereitung bereits etwas gelösten Elektrolyt enthält, wie dies bei einem Detergens mit Substanzen, das suspendiertes Tripolyphosphat enthält, oder auch dann der Fall ist, wenn das anfängliche Tensidgemisch nicht voll in Wasser löslich ist, kann die erste Stufe nicht immer beobachtet werden. Im ähnlichen Fall, wenn die Löslichkeit des Elektrolyts begrenzt ist, was z. B. im Fall von Natriumtripolyphosphat oder Natriumcarbonat der Fall ist, nimmt die Zugabe von weiterem Elektrolyt oberhalb der Sättigungsgrenze diese Zubereitung nicht weiter mit in der Stufenfolge.

Die bevorzugten Zubereitungen gemäß der Erfindung liegen innerhalb der dritten Stufe der genannten Stufenfolge. Zwischen der dritten Stufe und der zweiten bzw. vierten Stufe gibt es Zwischen-Gemische, die halbstabil sind. Solche Zubereitungen zeigen Flocken von Tensid-Sphäroliten, die nicht vollständig raumfüllend sind, wie dies durch die Tatsache gezeigt wird, daß das Zentrifugieren mit hohen g-Werten 90 min lang eine Bildung einer klaren wässrigen Schicht ergibt, oder wenn die Sphäroliten in der Lage sind, irreversibel auseinandergerissen zu werden. Diese Gemische können zwar stabil sein, wenn sie bei Umgebungstemperatur stehengelassen werden, sind aber häufig instabil, wenn sie verschiedenen Beanspruchungsarten, wie hoher Scherbelastung, erhöhter oder erniedrigter Temperatur oder pH-Änderungen ausgesetzt werden. Die Kapazität, teilchenförmige Festsubstanzen zu suspendieren, ist häufig beschränkt. Eine Anzahl von Gemischen, die durch den Stand der Technik vorgeschlagen wurden, liegen in diesen halbstabilen Gebieten.

Es wurde gefunden, daß im allgemeinen Zubereitungen, die innerhalb dieser halbstabilen "Grenzgebiete" liegen, gemäß der erfindungsgemäßen Lehre modifiziert werden können durch Einstellen des Elektrolytgehalts, damit sie näher an die stabilen Gebiete der Stufe III gebracht werden können.

Gewöhnlich trennen sich beim Zentrifugieren ^{Gemische} / der Stufe III gemäß der Erfindung in eine wässrige Schicht, die Elektrolyt und 90 bis 50 Gew.-% der gesamten aktiven Bestandteile, typisch 80 bis 50 Gew.-% und gewöhnlich 75 bis 50 Gew.-%, z. B. 70 bis 55 Gew.-% der gesamten aktiven Bestandteile enthält, sowie wenigstens eine andere Schicht, wobei diese andere Schicht vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% der gesamten aktiven Bestandteile zusammen mit einem wesentlichen Anteil der Gerüstsubstanzen enthält. Viskositäten der erfindungsgemäßen Zubereitungen bei einer Schergeschwindigkeit von 136 s^{-1} liegen typisch zwischen 0,1 und 2, vorzugsweise 0,2 und 1,5, z. B. 0,25 und 0,6 Pascal.Sekunden, und der Viskositätsabfall liegt gewöhnlich zwischen 0,4 und 2,0, z. B. 0,45 bis 1,5 Pascal-Sekunden.

Zubereitungen der Stufe III sind scherunempfindlich. Demgegenüber neigen hohe Scherkräfte dazu, die halbstabilen Grenzgebietzubereitungen instabil zu machen. Die Viskosität ist häufig wesentlich höher selbst bei mäßiger Scherkrafteinwirkung und sie können häufig einer schnellen Sedimentation unterliegen. Dies kann praktische Schwierigkeiten während der Herstellung und des Abfüllens ergeben. Erfindungsgemäße Zubereitungen der Stufe III sind im allgemeinen bis zu hohen pH-Werten und bei der Lagerung bei Temperaturen um 40°C oder unter 5°C stabil, im Gegensatz zu vielen halbstabilen Zubereitungen. Sie sind typisch temperaturstabil beim Erhitzen auf 100°C .

Zubereitungen der Stufe III zeigen normalerweise keine Anzeichen einer lamellaren Phase bei der Analyse durch Neutronenbeugung, obwohl einige Zubereitungen nahe der Grenzgebiete zu Stufe IV Anzeichen kleinerer Mengen einer G-Phase zeigen können.

Vorgeschlagene Struktur

Es wird angenommen, daß das genannte Verhalten am leichtesten durch die Annahme erklärt werden kann, daß das Tensid fortschreitend von der mizellaren in eine sphärolitische Phase überführt wird mit ansteigender Elektrolytkonzentration. Es wird angenommen, daß die Sphäroliten anfangs die Form von Mehrfachbläschen annehmen, in denen eine Mehrzahl von Doppelschichten im wesentlichen konzentrisch angeordnet sind, jedoch mit einer breiteren und unregelmäßigeren Abstandsbildung als in einer üblichen G-Phase.

Es ist möglich, daß weitere wässrige Phasen existieren, eine L- und eine Laugenphase, wobei die letztgenannte Phase auch eine L_1 -Phase sein kann, die weniger Mizellen und mehr Elektrolyt als die vorgenannte Phase enthält.

Eine dieser Phasen, möglicherweise die Laugenphase, kann die innere Phase der Bläschen bilden.

Es wird angenommen, daß in den bevorzugten stabilen Gemischen gemäß der Erfindung die Sphäroliten ausreichend dicht gepackt sind, um ein aggregiertes Flockengebilde zu bilden, das im wesentlichen raumfüllend ist, daß es sich durch das Volumen der Flüssigkeit erstreckt. Die Sphärolite zeigen wahrscheinlich eine Wechselwirkung unter Bildung einer schwachen dreidimensionalen Matrix, die ausreichend stark ist, suspendierte Teilchen zu tragen, aber schwach genug ist, um unter dem Einfluß von Scherkräften

aufzubrechen und leicht zu fließen und sich zurückzubilden, wenn sie zurückgezogen werden. Die Sphärolitgröße scheint mit der Stabilität zusammenzuhängen. Gemische mit großen Sphäroliten von 5 μ m oder mehr sind weniger stabil als solche mit der überwiegenden Tensidmenge als Sphäroliten mit 0,5 - 5 μ m Größe.

Es wurde gefunden, daß durch Erhöhung des Elektrolytgehalts und Erniedrigung der Menge aktiver Bestandteile weniger viskose Gemische gleichartiger Stabilität und Fettstofftrockengehalt hervorgebracht werden. Es wird angenommen, daß hierdurch die mizellare Tensidmenge gesenkt wird ohne wesentliche Senkung der Sphärolitmenge. Der niedrigere Mizellengehalt vermindert die Viskosität während die Sphärolitphase soweit erhalten bleibt, daß auch die Stabilität bleibt.

Wenn der Elektrolytgehalt ansteigt, werden die Sphäroliten kleiner und möglicherweise kompakter und neigen zu einer dichteren, regelmäßigeren Abstandsbildung einer sphärischen G-Phase. Im Ergebnis sind die Sphäroliten der G-Phase nicht länger raumfüllend, und die Zubereitung wird empfänglicher für eine Sedimentation.

Aktive Bestandteile

Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten vorzugsweise unter 30 %, vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, aber wenigstens 5 Gew.-% Tenside. Vorzugsweise stellt das Tensid oder die oberflächenaktive Substanz 5 bis 20 Gew.-% der Zubereitung dar, z. B. 8 bis 15 Gew.-%, typisch 10 bis 14,5 Gew.-%, insbesondere und vorzugsweise unter 14, häufig weniger als 13 Gew.-%.

Die Konzentration an aktiven Bestandteilen kann ein kritischer Faktor bei der Gewinnung erfindungsgemäßer Gemische sein. Unterhalb eines gewissen Minimums, das je nach dem bestimmten aktiven System schwankt, kann die Mischung nicht durch Zugabe von mehr Elektrolyt stabilisiert werden, jedoch ist auch das Maximum wichtig, um übermäßig viskose Zubereitungen zu vermeiden.

Halbstabile sphärolitische Zubereitungen des Standes der Technik haben häufig relativ hohe Mengen aktiver Bestandteile enthalten. Dies ergab eine relativ hohe Viskosität des wässrigen suspendierenden Mediums, welches seinerseits die Menge Gerüstsubstanz stark begrenzte, die bei einer vorgegebenen angegebenen Viskositätsgrenze suspendiert werden konnte. Somit war das Gesamtverhältnis Gerüstsubstanz zu aktiven Substanzen niedrig, verglichen mit Pulvern, mit der Folge schlechter Wascheigenschaften.

Es war in hohem Maße überraschend, daß die aktiven Bestandteile in derartigen Zubereitungen reduziert werden konnten, ohne die Systeme vollständig zu destabilisieren. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß dann, wenn die Elektrolytkonzentration ausreichend angehoben wird, die Konzentration an aktivem Bestandteil wesentlich reduziert werden kann, um wässrige Medien gleichwertiger oder selbst größerer Stabilität und trotzdem geringerer Viskosität zu erzeugen. Solche Medien können größere Mengen Gerüstsubstanz suspendieren, ohne angemessene Mobilität zu verlieren, und der erhaltene starke Anstieg im Verhältnis Gerüstsubstanz zu aktivem Bestandteil erzeugt in ähnlicher Weise einen wesentlichen Anstieg der Wirtschaftlichkeit bezüglich der Kosten.

Im allgemeinen ist es im wesentlichen leichter, sphärolitische Flocken aus gemischten Tensiden aus einzelnen Tensiden herzustellen. Somit sind Gemische von einem oder mehreren nicht-ethoxylierten Tensiden, wie Alkylbenzolsulfonat und/oder Alylsulfat mit einem oder mehreren hydrophilen Tensiden, wie Alkylethersulfaten und/oder ethyloxierten nicht-ionischen Tensiden oder mit Alkanolamiden oder Aminoxiden allgemein geeigneter als irgendwelche der genannten Tenside für sich. Kleinere Mengen ethoxylierter nicht-ionischer Tenside oder von amphoteren Tensiden oder von kationischen Weichmachern für Stoffe können zusätzlich vorhanden sein. Die aktiven Bestandteile umfassen wenigstens zwei Komponenten, von denen eines ein nicht-ethoxyliertes anionisches Tensid und das andere ein Tensid ist, das stabile Schäume bildet, wie ein Äthersulfat, Alkanolamid oder Aminoxid.

Das Tensidgemisch kann beispielsweise eine oder mehrere schwer-wasserlösliche Salze von Sulfonsäuren oder höherveresterten Schwefelsäuren, Z.B. einem Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfonat, Alkylethersulfonat, Olefinsulfonat, Alkansulfonat, Alkylphenolsulfat, Alkylphenolethersulfat, Alkylethanolamidsulfat, Alkylethanolaminethersulfat oder

A-Sulfofettsäure oder deren Ester, jeweils mit wenigstens einer Alkyl- oder Alenylgruppe mit 8 bis 22, gewöhnlicher 10 bis 20 aliphatischen Kohlenstoffatomen enthalten. Diese Alkyl- oder Alkenylgruppen sind vorzugsweise geradkettige primäre Gruppen, aber können gegebenenfalls sekundäre oder verzweigte Gruppen sein. Der Ausdruck "Ether" bezeichnet Polyoxyethylen-^{Polyoxypropylen}-Glyceryl- oder gemischte Polyoxyethylen-Oxypropylen- oder gemischte Glyceryl-oxyethylen- oder Glyceryl-oxypropylengruppen, die typisch 1 bis 20 Oxyalkylengruppen enthalten. Z. B. können die sulfonierten oder sulfatierten Tenside Natriumdodecylbenzolsulfonat, Kaliumhexadecylbenzolsulfonat, Natriumhexadecylbenzolsulfonat, Natriumdodecyldimethylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfat, Natriumtalc~~ols~~sulfat,

Kaliumoleylsulfat, Ammoniumlaurylmonoethoxysulfat oder Monoethanolamincetyl-10-^{Mol-}monoethoxylatsulfat sein.

Andere anionische Tenside, die erfindungsgemäß brauchbar sind, umfassen Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Fettsäurealkylsulfosuccinate, Fettsäurealkylethersulfosuccinate, Fettsäurealkylsulfosuccinamate, Fettsäurealkylethersulfosuccinamate, Acylsarcosinate, Acyltauride, Isethionate, Seifen, wie Stearate, Palmitate, Resinate, Oleate, Linolate und Alkylethercarboxylate. Anionische Phosphat-ester können auch verwendet werden. In jedem Fall enthält das anionische Tensid normalerweise wenigstens eine aliphatische Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und im Fall von Ethern eine oder mehrere Glyceryl- und/oder von 1 bis 20 Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppen.

Bevorzugte anionische oberflächenaktive Mittel sind Natriumsalze. Andere Salze von technischem Interesse sind solche von Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Alkylamine mit bis zu 7 aliphatischen Kohlenstoffatomen.

Das Tensidgemisch kann gegebenenfalls enthalten oder, weniger bevorzugt, bestehen aus nichtionischen Tensiden. Das nichtionische Tensid kann z. B. ein C_{10-22} -Alkanolamid oder ein Mono- oder Di-nieder-alkanolamin sein, wie Kokosnuß-monoethanolamid. Andere nichtionische Tenside, die gegebenenfalls vorhanden sein können, umfassen ethoxylierte Alkohole, ethoxylierte Carbonsäuren, ethoxylierte Amine, ethoxylierte Alkylolamide, ethoxylierte Alkylphenole, ethoxylierte Glycerylester, ethoxylierte Sorbitanester, ethoxylierte Phosphatester und die propoxylierten oder ethoxylierten und propoxylierten Analogen von den genannten ethoxylierten nichtionischen Tensiden, die alle eine C_{8-22} -Alkyl- oder -Alkenylgruppe haben und bis zu 20 Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppen oder jedes andere nichtionische Tensid, das bisher in pulverförmigen oder flüssigen Detergentiengemischen verwendet worden ist, z. B. Aminoxide. Die letztgenannten haben normalerweise wenigstens eine C_{8-22} -, vorzugsweise C_{10-20} -Alkyl- oder -Alkenylgruppe und bis 2 niedere (z. B. C_{1-4} -, vorzugsweise C_{1-2} -) Alkylgruppen.

Die bevorzugten aktiven Bestandteile / oder Gemische sind z. B. solche mit einem HLB-Bereich über 7, vorzugsweise über 8, insbesondere über 10, am meisten bevorzugt über 12 und vorzugsweise unter 18, insbesondere unter 16 und am meisten bevorzugt unter 15.

Bestimmte erfindungsgemäße Detergentien können kationische Tenside enthalten, und insbesondere kationische Weichmacher und/oder Bakterizide für Stoffe, gewöhnlich als kleinerer Mengenteil des gesamten aktiven Materials. Kationische Stoff-Weichmacher, die erfindungsgemäß von Wert sind, umfassen quaternäre Amine mit zwei langen Ketten (z. B. C_{12-22} -, typisch C_{16-20} -) Alkyl- oder -Alkenylgruppen und entweder zwei kurzkettige, z. B. C_{1-4} - Alkylgruppen oder eine kurzkettige Gruppe und eine Benzylgruppe. Sie umfassen auch Imidazoline und quaternisierte Imidazoline mit langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen und Amidoamine und quaternisierte Amidoamine mit

zwei langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen. Die quaternisierten Weichmacher sind alle gewöhnlich Salze von Anionen, die ein gewisses Maß an Wasserlöslichkeit vermitteln, wie Formiat, Acetat, Lactat, Tartrat, Chlorid, Methosulfat, Ethosulfat, Sulfat oder Nitrat. Zubereitungen gemäß der Erfindung mit Weichmachercharakter können Smectit-Tone enthalten.

Erfindungsgemäße Gemische können auch amphotere oberflächenaktive Mittel enthalten, die typisch in den Tensiden mit kationischem Weichmachercharakter für Stoffe eingeschlossen werden können, aber auch, gewöhnlich als Komponente in geringeren Mengen der aktiven Bestandteile, in jeden anderen Detergentientyp, wie oben erläutert, eingeschlossen sein können.

Amphotere Tenside umfassen Betaine, Sulfobetaine und Phosphobetaine, die durch Umsetzen einer geeigneten tertiären Stickstoffverbindung mit einer langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppe mit dem entsprechenden Reagens, wie Chloressigsäure oder Propansulton gebildet werden. Beispiele geeigneter tertiärer, stickstoffhaltiger Verbindungen umfassen tertiäre Amine mit ein oder zwei langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen, gegebenenfalls einer Benzylgruppe und irgendeinem anderen Substituent, wie einer kurzkettigen Alkylgruppe; Imidazolin mit ein oder zwei langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen und Amidamine mit einer oder zwei langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen.

Die Fachleute auf dem Detergentiengebiet werden ersehen, daß die genannten bestimmten Tenside, die oben beschrieben wurden, nur Beispiele der weithin üblichen Tenside sind, die erfindungsgemäß brauchbar sind. Jedes Tensid, das in der Lage ist, eine brauchbare Funktion in der Waschlauge auszuüben, kann eingeschlossen sein. Eine weitergehende Beschreibung der grundsätzlichen Tensidarten, die handels-

üblich sind, ist in der letzten Ausgabe von "MaCutcheon's Emulsifiers & Detergents", veröffentlicht durch die MaCutcheon division of Manufacturing Confectioners Publishing Company, wiedergegeben.

Elektrolyt

Der Elektrolyt ist wesentlich für die Wechselwirkung mit dem Tensid zur Bildung eines sphärolitischen Systems. Die Elektrolytkonzentration ist vorzugsweise jedoch nicht ausreichend um zu erlauben, daß irgendwelche ebene Doppelschichten wesentlich aufeinander geschichtet werden, unter Bildung nicht-sphärischer, lamellarer Phasen. Solche lamellare Phasen können den Zubereitungen eine Instabilität oder eine Scher-Instabilität verleihen, falls nicht die Trockensubstanzmenge ausreichend hoch ist, daß die lamellare Phase eine stabile Struktur bildet, gemäß der EU-PS 00 86 614. Die relative starke Matrix, die die letztgenannten Zubereitungen charakterisiert, ergibt jedoch im allgemeinen eine unerwünscht hohe Viskosität. Es wurde gefunden, daß bei einem geeigneten Tensidsystem bei einer geeigneten Konzentration es möglich ist, das System erfindungsgemäß dadurch zu stabilisieren, daß eine ausreichende Menge Elektrolyt in der Zubereitung eingeschlossen ist.

Unzureichende Elektrolytmengen ergeben instabile oder gegen Scherkräfte oder Temperatur empfindliche Systeme und/oder Systeme mit unerwünscht hoher Viskosität. Das Mengenverhältnis des Elektrolyten muß daher nach der Art des Tensids und der Menge des vorhandenen Hydrotrops ausgewählt werden, um Gemische gemäß der Erfindung herzustellen.

Die optimale Elektrolytmenge kann allgemein durch fortschreitendes Zugabe von Elektrolyt zu einer wässrigen mizellaren Lösung der aktiven Bestandteile (typisch etwa 15 bis 20 Gew.-% aktive Bestandteile) und Beobachten von

einer oder mehreren charakteristischen Eigenschaften des Systems, wie Trübheit, Leitfähigkeit, Fließpunkt, Aussehen und dem Polarisiermikroskop und Verhalten beim Zentrifugieren unter hohen g -Werten bestimmt werden.

Wenn die Eigenschaften, die für Stufe III charakteristisch sind, wie oben beschrieben, aufgefunden werden, d. h. eine trübe Zubereitung bei oder nahe dem ersten Leitfähigkeitsminimum mit Flocken von Sphäroliten, die keine klare isotropen Gebiete zeigen und keine klare Schicht beim Zentrifugieren mit hohen g -Werten zeigen, ist der sphärolitische Bereich identifiziert.

Das Mengenverhältnis kann optimiert werden innerhalb dieses Bereichs, indem die Menge beobachtet wird, die erforderlich ist, um keine klare Schicht beim Zentrifugieren mit hohen g -Werten 90 min zu erhalten. Wenn die Zubereitung für einen Markt bestimmt ist, bei welchem eine niedrige Viskosität wichtiger ist als z. B. die Lagerfähigkeit bei niedrigerer Temperatur, kann die optimierte Zubereitung fortschreitend verdünnt werden, bis eine geeignete Viskosität erreicht ist oder Zeichen der Instabilität beobachtet werden. Wenn das Letztere auftritt, können weitere Elektrolytzusätze durchgeführt werden, bis eine ausreichend stabile Zubereitung erhalten worden ist..

Die Menge Elektrolyt ist vorzugsweise größer als diejenige beim ersten Leitfähigkeitsminimum in der graphischen Darstellung Leitfähigkeit gegen Elektrolytkonzentration und entspricht derjenigen Menge, die benötigt wird, um eine Zubereitung zu schaffen, die eine Fließgrenze größer als $1,5 \text{ Dyn} \times \text{cm}^{-2}$ hat.

Es wird bevorzugt, funktionelle Elektrolyte, wie Carbonate, Silicate, Pyrrophosphate, Polyphosphate, Nitriloacetate und Citrate zu verwenden, die alle Gerüstsubstanzen sind, aber die wirksame Konzentration einiger solcher Elektrolyten,

z. B. von Carbonaten, kann unerwünscht durch ihre Löslichkeit begrenzt sein. In solchen Fällen kann es erforderlich sein, einen löslicheren, nicht-funktionellen Elektrolyt zuzufügen. Natriumchlorid und Natriumnitrat sind, wie gefunden wurde, besonders wirksam in dieser Hinsicht.

Häufig reicht das Mengenverhältnis Elektrolyt in der wenigstens überwiegend wässrigen Phase aus, eine Konzentration von wenigstens 0,3, vorzugsweise wenigstens 1,2, z. B. 2,0 bis 4,5 g Ionen je Liter Alkalimetall, Erdalkalimetall und/oder Ammonium-Kationen zu ergeben.

Gerüstsubstanzen

Gerüstsubstanzen (Builder) sollen in den bevorzugten, erfindungsgemäßen Gemischen gewöhnlich wenigstens teilweise als diskrete feste Kristallite vorhanden sein, die in dem Gemisch suspendiert sind. Die Kristallite haben typischerweise eine Größe bis zu 60, z. B. 1 bis 50 μm .

Es wurde gefunden, daß Zubereitungen, die Natriumtripolyphosphat als Gerüstsubstanz enthalten oder wenigstens einen größeren Anteil Natriumtripolyphosphat im Gemisch mit anderen Gerüstsubstanzen, eine Stabilität und Beweglichkeit über einen weiten Bereich von Trockengewicht haben, als entsprechende Formulierungen mit anderen Gerüstsubstanzen. Derartige Formulierungen sind daher bevorzugt. Erfindungsgemäß werden jedoch auch Gemische geschaffen, die andere Gerüstsubstanzen, wie Kaliumtripolyphosphat, Carbonate, Zeolithe, Nitrilotriacetate, Citrate, Metaphosphate, Pyrophosphate, Phosphonate, Ethylendiamintetraessigsäure und/oder Polycarboxylate enthalten, gegebenenfalls, aber vorzugsweise im Gemisch mit Tripolyphosphat. Orthophosphate können vorhanden sein, vorzugsweise als Komponenten in kleineren Mengen im Gemisch mit Tripoly-

phosphat, ebenso wie Alkalimetallsilikate und -carbonate.

Silicate und Carbonate sind besonders bevorzugt, da sie verschiedene wertvolle Funktionen erfüllen. Sie schaffen eine freie Alkalinität, die erwünscht ist, um Fette im Boden zu verseifen, sie haben eine Wirkung als Gerüstsubstanzen, und im Falle von Silicaten inhibieren sie die Korrosion von Aluminiumoberflächen in Waschmaschinen. Zusätzlich sind sie wirksam als Elektrolyte, die für die Bildung eines sphärolitischen Systems notwendig sind.

Normalerweise ist dann, wenn Silicat zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische verwendet wird, das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 1:1 bis 1:2 oder 1:1,5 bis 1:1,8. Es ist jedoch anzumerken, daß jedes Verhältnis Na_2O oder einer anderen Base zu SiO_2 oder selbst Kieselsäure verwendet werden kann, um das Silicat in dem Gemisch zu schaffen und jede notwendige zusätzliche Alkalinität, die durch Zugabe einer anderen Base geschaffen wird, wie Natriumcarbonat oder -hydroxid. Formulierungen, die nicht für Waschmaschinen bestimmt sind; erfordern keine Silicate, sofern es eine alternative Alkalinitätsquelle gibt.

Es sind nicht solche Gemische ausgeschlossen, bei denen die Gerüstsubstanzen im wesentlichen vollständig in Lösung vorhanden ist, z. B. Natriumnitrilotriacetat, Natriumcitrat, Natriumsilicat oder Gemische davon.

Die Gerüstsubstanzen stellen gewöhnlich wenigstens 15 Gew.-% des Gemisches dar, vorzugsweise wenigstens 20 Gew.-%. Es wird bevorzugt, daß das Verhältnis Gerüstsubstanzen zu Tensid größer als 1:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 4:1 ist.

Kationen

Aus ökonomischen Gründen ist es allgemein bevorzugt, daß die Kationen, die vorhanden sind, wenigstens überwiegend

aus Natrium bestehen sollten. Somit ist beispielsweise eine bevorzugte Gerüstsubstanz Natriumtripolyphosphat, wobei die bevorzugten anionischen Tenside Natriumsalze von sulfatierten oder sulfonierten anionischen Tensiden und etwa vorhandenen Anti-Rücklagerungsmitteln sind, z. B. Carboxymethylcellulos oder Alkali, z. B. Silicat oder Carbonat, ist ebenfalls in Form von Natriumsalzen vorhanden. Natriumchlorid, Natriumnitrat oder andere lösliche anorganische Natriumsalze können zugegeben werden, um die Elektrolytkonzentration zu erhöhen. Calcium ist lediglich normalerweise vorhanden, wenn die aktiven Bestandteile Tenside, wie Olefinsulfonate oder nicht-ionische Tenside enthalten, die gegenüber deren Gegenwart tolerant sind. Magnesiumsalze können vorhanden sein und sind verträglicher mit Tensiden als dies bei Calcium der Fall ist.

Es ist aber auch möglich, aber weniger bevorzugt, Kaliumsalze, Ammoniumsalze, Salze von niedrigen Aminen, Alkanolaminen oder gemischte Kationen auszuwählen. Zubereitungen, die große Mengen solcher Kationen enthalten, sind jedoch hinsichtlich der Kosten nicht wirtschaftlich, zum Vergleich mit üblichen Waschpulvern.

Alkalinität

Die erfindungsgemäßen Gemische sind vorzugsweise alkalisch und zweckmäßig mit einem Alkalipuffer gepuffert, um einen pH-Wert in der Zubereitung, gemessen mit einer Glascalomel-elektrode, oberhalb 8,5 und vorzugsweise oberhalb 9, am meisten bevorzugt oberhalb 9,2, z. B. 9,5 bis 12 und insbesondere 10 bis 11, zu schaffen. Es wird besonders bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Gemische so zubereitet sind, daß sie einen pH-Wert größer als 9,7, z. B. größer als 10 und insbesondere 10,5 bis 11,5 in einer Waschlauge haben, die die Zubereitung in einer Verdünnung auf 0,5 %

Trockengewicht enthält. Die Gemische haben wünschenswerterweise ausreichend freie Alkalinität, um wenigstens 0,4 cm³, vorzugsweise wenigstens 0,8 cm³ und am meisten bevorzugt 1 bis 12 cm³, z. B. 3 bis 10 cm³ und normalerweise 4 bis 9 cm³ n/10 HCl zur Verminderung des pH-Werts von 100 cm³ einer verdünnten Lösung der Zubereitung von 0,5 Gew.-% Trockengewicht auf 9 zu senken, obwohl Zubereitungen mit höherer Alkalinität auch im Handel annehmbar sind. Im allgemeinen sind niedrigere Alkalinitäten in der Technik weniger annehmbar, obwohl sie nicht aus dem Bereich der Erfindung ausgeschlossen sind.

Der alkalische Puffer ist vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, und die Alkalinität wird vorzugsweise wenigstens teilweise durch Natriumcarbonat vermittelt. Andere bevorzugte alkalische Puffer schließen Natriumsilicat ein.

Löslichmacher

Bisher enthielten flüssige Detergentiengemische üblicherweise wesentliche Konzentrationen von hydrotropen und/oder organischen wassermischbaren Hydroxylgruppen-haltigen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Glykol, Glycerol, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Sie sind jedoch kostspielig und keine funktionellen Bestandteile. Diese werden daher nicht vollständig aus allen erfindungsgemäßen Gemischen ausgeschlossen, jedoch wird bevorzugt, daß ihre Gegenwart auf das Minimum beschränkt wird, das benötigt wird, eine sphärolitische Zubereitung angemessener Gießfähigkeit sicherzustellen. Falls dies nicht benötigt wird, ist bevorzugt, daß diese Stoffe abwesend sind. Lösungsmittel können manchmal benötigt werden, um als Komponenten von Parfums oder andere der gewöhnlichen kleineren Bestandteile passend gemacht zu werden.

Trockengewicht

Das Trockengewicht der Zubereitung beeinflusst die Stabilität und die Gießfähigkeit. Ein optimales Trockengewicht kann erheblich von einem Typ einer Formulierung zum anderen schwanken und kann ausgewählt sein, um die erforderliche Viskosität zu schaffen. Im allgemeinen wurde als nicht möglich befunden, stabile Zubereitungen unter etwa 35 Gew.-% Trockengewicht zu garantieren, obwohl einige Formulierungen in stabiler Form unterhalb 30 Gew.-% Trockengewicht erhalten werden können und manchmal so niedrig wie 25 Gew.-% Trockengewicht. Es wird jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, stabile Konzentrationen bei Trockengewichten bis herunter zu 20 Gew.-% herzustellen.

Für jede gegebene erfindungsgemäße Formulierung kann ein Bereich von Trockengewichten identifiziert werden, innerhalb dessen die Zubereitung sowohl stabil wie gießfähig ist. Allgemein tritt unterhalb dieses Bereichs Sedimentation auf, und oberhalb des Bereichs ist die Formulierung zu viskos. Der annehmbare Bereich kann durch Routinebestimmungen festgelegt oder für jede gegebene Formulierung durch Herstellung der Suspension unter Verwendung des Mindestwassergehalts, der benötigt wird, eine rührfähige Zubereitung aufrechtzuerhalten, Verdünnen einer Reihe von Proben auf eine Reihe mit fortschreitend höheren Verdünnungen und Beobachten der Proben auf Zeichen der Sedimentation über einen geeigneten Zeitraum bestimmt werden. Bei einigen Formulierungen liegt der annehmbare Bereich der Trockengewichte von 30 oder 35 bis 60 oder sogar 70 Gew.-%, für andere kann er viel enger liegen, z. B. 40 bis 45 Gew.-%.

Wenn kein stabiler gießfähiger Bereich bestimmt werden kann mittels der genannten Methoden, sollte die Formulierung gemäß der hier gegebenen Lehre modifiziert werden, z. B. durch Zugabe von mehr festem Natriumcarbonat, Natriumsilicatlösung oder anderem Elektrolyt, wenn die

Zubereitung Zeichen der Stufe I oder II zeigt oder durch Reduzieren des Elektrolytgehalts oder durch Zugabe von Hydrotrop, wenn die Zubereitung Eigenschaften oder Stufen IV oder V aufweist. Alternativ können beim Auftreten von Schwierigkeiten beim Auffinden eines stabilen sphärolitischen Systems nur durch Ändern des Elektrolytgehalts die aktiven Bestandteile durch Zugabe eines schaumstabilisierenden Tensids, wie einem Alkylethersulfat, Alkanolamids oder Aminoxyds modifiziert werden, wenn das Gemisch dazu neigt, Stufe IV oder V zu bilden, oder durch Zugabe von Alkylbezolsulfonat, wenn Stufen I oder II überwiegen.

Herstellung

Erfindungsgemäße Gemische können in vielen Fällen leicht durch gewöhnliches Zusammenrühren der Bestandteile hergestellt werden.

Es ist eine Eigenschaft der bevorzugten Zubereitungen, daß sie nicht durch Unterwerfen hoher Scherkräfte destabilisiert werden oder eingedickt werden.

Die Reihenfolge und die Mischbedingungen für die Bestandteile sind manchmal wichtig bei der Herstellung einer stabilen strukturierten Mischung gemäß der Erfindung.

Zubereitungen gemäß der Erfindung können normalerweise für alle geeigneten aktiven Bestandteile hergestellt werden, indem zuerst eine klare, wässrige L_1 -Lösung der aktiven Bestandteile in einer geeigneten Konzentration hergestellt wird (z. B. 15 bis 30 Gew.-% aktive Bestandteile), unter Erwärmen, falls notwendig, und Lösen des Elektrolyts in der L_1 -Lösung oder Zugabe von konzentrierter Elektrolytlösung (vorzugsweise funktioneller Elektrolyt), bis das Gemisch trüb wird. Eine Probe der Mischung wird danach

5 min bei 20 000 g zentrifugiert. Wenn eine klare, wässrige Phase beobachtet wird, wird mehr Elektrolyt zum Gemisch zugegeben, bis das Zentrifugieren bei hohen g-Werten nicht mehr Anzeichen einer getrennten, im wesentlichen klaren wässrigen Phase ergibt. Das Gewichtsverhältnis aktive Bestandteile zu gelöstem Elektrolyt wird dann notiert.

Eine Zubereitung, die alle gewünschten Bestandteile enthält, und das bereits bestimmte Gewichtsverhältnis aktiver Bestandteil zu Elektrolyt aufweist, kann dann mit dem gewünschten Prozentsatz Trockengewicht (typisch 40 bis 50 %) hergestellt werden. Die Bildung einer klaren wässrigen Laugenphase beim Zentrifugieren mit hohen g-Werten zeigt an, daß die Gegenwart der lamellaren Phase und die Menge des Elektrolyten reduziert wird, bis keine klare Phase beim Zentrifugieren mit hohen g-Werten mehr beobachtet wird. Proben der letztgenannten Formulierung bei unterschiedlichen Trockengewichten können zur Bestimmung der optimalen Beweglichkeits-Stabilitäts-Eigenschaften hergestellt werden.

Wenn Schwierigkeiten auftreten bei der Feststellung eines geeigneten Verhältnisses aktive Bestandteile/Elektrolyt in der ersten Stufe dieser Operation, kann das Verfahren wiederholt werden unter Verwendung von löslicherem Elektrolyt, z. B. einem nicht-funktionellen Elektrolyt, wie Natriumchlorid oder Natriumnitrat. Alternativ kann das aktive System modifiziert werden durch Zugabe von Tensiden, die stabile Dispersionen gemäß der Erfindung begünstigen, z. B. ^{Ethersulfat} Aminoxyden oder Alkanolamiden, wenn Eigenschaften der Stufe V beobachtet werden oder einem nicht-ethoxylierten anionischen Tensid, wenn Eigenschaften der Stufe I oder II leichter erhalten werden.

Im typischen Fall wird das Mischen bei Umgebungstemperatur durchgeführt, soweit dies mit einer angemessenen Dispersion in Übereinstimmung steht, wobei bestimmte Bestandteile, z. B. nicht-ionische Tenside, wie Kokosnuß-monoethanolamid, ein leichtes Erwärmen auf z. B. 40 °C

für eine angemessene Dispersion benötigt. Dieser Erwärmungsgrad kann allgemein durch die Hydratationswärme von Natriumtripolyphosphat erreicht werden. Um ein ausreichendes Erwärmen zu erreichen, wird bevorzugt, das Tripolyphosphat in wasserfreier Form zuzufügen, die eine ausreichend große Menge der Modifikation mit hohem Temperaturanstieg enthält, die üblicherweise als Phase I bezeichnet wird. Diese Verfahrensweise ist nur eine von verschiedenen Methoden, die in zufriedenstellender Weise für alle oder die meisten erfindungsgemäßen Gemische verwendet werden kann. Solche Formulierungen sind empfindlichen gegenüber der Reihenfolge und der Temperatur beim Mischen als andere.

Formulierungen

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Arten der Formulierung gemäß der Erfindung in Einzelheiten wird insbesondere unterschieden zwischen sulfat- oder sulfonatartigen Formulierungen mit starker Schaumbildung und Formulierungen mit geringer Schaumbildung.

Formulierungen mit großer Schaumbildung können in typischer Weise basieren auf Gemischen von einem oder mehreren nicht-ethoxylierten anionischen oberflächenaktiven Mitteln, vorzugsweise einem Sulfat oder einem sulfonierten Tensid mit einem oder mehreren Co-Tensiden, die einen stabilen Schaum bilden, wie ethoxylierten anionischen und/oder nicht-ionischen Tensiden, einem Aminoxyd oder Fettsäurealkanolamid. Die erste Komponente der aktiven Bestandteile, d.h. des nicht-ethoxylierten anionischen Tensids, kann z.B. ein C₁₀₋₁₈-Alkylsulfat und/oder C₁₀₋₁₄-Alkylbenzolsulfonat sein. Die zweite Komponente oder das Co-Tensid kann ein Natrium-C₁₀₋₂₀-geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl-C₁₋₁₀-Mol Ethersulfat oder ein Alkylphenolethersulfat, Aminethersulfat, Alkanolamidethersulfat oder Fettsäureethersulfat sein, und alternativ oder zusätzlich kann die zweite Komponente ein Aminoxyd oder ein Fettsäurealkylolamid enthalten. Die Gesamtgewichtsmenge nicht-ethoxyliertes Co-Tensid kann typisch 5:1 bis 1:3, vorzugsweise 4:1 bis 1:2, z.B. 3:1 betragen.

Ethyloxylate können in kleineren Mengen, typisch bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aktiver Bestandteile, gewöhnlich 10 Gew.-% vorliegen.

Das Natriumalkylsulfat oder -alkylbenzolsulfonat kann insgesamt oder teilweise in den genannten Formulierungen durch andere sulfonierte, nicht-ethoxylierte Tenside einschließlich Fettsäurealkylxylol- oder -toluolsulfonate oder durch Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sulfo-carboxylate oder ihre Ester und Amide ersetzt sein, einschließlich Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate. Die Alkyl-ethersulfate können ganz oder teilweise durch andere Ethersulfate ersetzt werden, wie Alkylphenylethersulfate, Fettacylmonoethanolamidethersulfate oder deren Gemische.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung schafft diese daher eine stabile, gießfähige, sphärolitische Zubereitung, umfassend Wasser; 12 bis 40 % Trockengewicht aktive Bestandteile, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung und 20 bis 80 % Trockengewicht Gerüstsubstanz, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, wenigstens teilweise vorliegend als suspendierter Feststoff und teilweise als wenigstens Teil des gelösten Elektrolyten; wobei die genannten aktiven Bestandteile aus (A) 30 bis 80 Gew.-% davon aus einem nicht-alkoxylierten, anionischen, sulfatierten oder sulfonierten Tensid und (B) 20 bis 70 Gew.-% des gesamten Tensid, aus wenigstens einem schaumstabilisierenden Co-Tensid besteht, wie einem ethoxylierten anionischen Tensid, einem Alkanolamid oder Aminoxid.

Gegebenenfalls kann die genannte Zubereitung zusätzlich bis zu 6 Gew.-% Trockengewicht der Zubereitung Seife enthalten. Vorzugsweise besteht das nicht-alkoxylierte, sulfatierte oder sulfonierte anionische Tensid im wesentlichen aus Alkylsulfat oder Alkylbenzolsulfonat, vorzugsweise Natriumalkylbenzolsulfonat, z. B. C₁₀₋₁₄-Alkylbenzolsulfonat.

Alternativ kann das anionische Tensid ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonat und/oder Alkylsulfat mit Alkylethersulfat und/oder Alkylphenothersulfat in Gewichtsmengen von z. B. 1:3 bis 5:3, typisch 1:2 bis 4:1, vorzugsweise 1:1 bis 3:1, z. B. 2:1 enthalten.

Zubereitungen mit geringer Schaumkraft gemäß der Erfindung können hergestellt werden durch Verwendung geeigneter Schauminhibitoren. Die Wahl von Schauminhibitoren erfordert einige Sorgfalt, da bestimmte handelsübliche Schauminhibitoren ihre Wirkung verlieren beim Lagern in erfindungsgemäßen Zubereitungen, während andere nur bei Konzentrationen wirksam sind, die hoch genug sind, um die Viskosität oder Stabilität der Zubereitung zu beeinträchtigen. Es wurden Gemische von Organopolysiloxanen und kolloidaler Kieselsäure als besonders wirksam aufgefunden.

Die Erfindung schafft daher gemäß einer anderen bestimmten Ausführungsform eine stabile, gießfähige, flüssige Detergentienmischung auf Wasserbasis, enthaltend: 12 bis 40 %, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, aktive Bestandteile, die 30 bis 90 %, bezogen auf das Trockengewicht der aktiven Bestandteile, nicht-alkoxylierte, sulfatierte und/oder sulfonierte anionische oberflächenaktive Mittel und als Rest Alkylethersulfat und/oder ein Alkanolamid oder Amin/^{oxid} enthält; eine wässrige Phase, enthaltend ausreichend Elektrolyt in Lösung zur Bildung von

raumfüllenden sphärolitischen Flocken, die aus diesen aktiven Bestandteilen bestehen und mit der wässrigen Phase interspergiert sind; suspendierte Teilchen Gerüstsubstanz; eine wirksame Menge wenigstens eines Schauminhibitors und gegebenenfalls die üblichen geringfügigen Bestandteile.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine gießfähige, stabile Detergentienmischung geschaffen mit einem Trockensubstanzgehalt von 30 bis 50 %, der im wesentlichen aus 12 bis 40 % Trockengewicht, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, aktiver Bestandteile und wenigstens 30 % Gerüstsubstanz, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, enthält, wobei das Verhältnis Gerüstsubstanz zu aktiven Bestandteilen größer als 1,1 zu 1 ist und die aktiven Bestandteile hauptsächlich aus Alkylbenzolsulfonat mit 8 bis 18 aliphatischen Kohlenstoffatomen und einem Alkylethanolamid, ausgewählt aus C_{10-18} -Alkylmonoethanolamiden und -diethanolamiden in einem Gewichtsverhältnis von Alkylbenzolsulfonat zu Ethanolamid von 1,5:1 bis 4:1 besteht, wobei die Gerüstsubstanz ausgewählt ist aus Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Zeolith, Natriumnitrilotriacetat, Natriumsilicat und Gemische davon derart, daß die Menge gelöste Gerüstsubstanz ausreicht, eine Fließgrenze von mehr als 1,5 Dyn x cm^2 zu schaffen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung schafft eine gießfähige, stabile, flüssige Detergentienmischung, bestehend hauptsächlich aus:

- A. Einem Gemisch aus (i) einem Natriumalkylbenzolsulfonat mit 10 bis 18, vorzugsweise 10 bis 14 aliphatischen Kohlenstoffatomen, (ii) einem Natriumalkylethersulfat mit einer Alkylgruppe mit durchschnittlich 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen und 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, z. B. 3 bis 5 Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppen; im Verhältnis von (i):(ii) zwischen 10:1 und 1:10, insbesondere 10:1,5 bis 10:5, z. B. 10:2 bis 10:4;

- B. Einer Gerüstsubstanz, ausgewählt aus Natriumtripolyphosphat, Zeolith, Natriumnitrilotriacetat und Gemischen davon in einem Gewichtsverhältnis von B:A von 1,1:1 bis 4:1, vorzugsweise 1,2:1 bis 3,5:1, z. B. 2:1 bis 3:1;
- C. Einem Elektrolyt, ausgewählt aus Natriumcarbonat, Natriumsilicat, Natriumnitrat, Natriumchlorid und Gemischen davon, in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 18 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, wobei die Zubereitung eine Trockensubstanzmenge (Nutzlast) von 30 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-%, z. B. 38 bis 45 Gew.-%, aufweist und die Zubereitung vorzugsweise kleinere aber wirksame Mengen von Anti-Rücklagerungsmitteln, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, Parfum, Farbstoffen und optische Aufheller enthält.

Das Natriumkation in der Zubereitung kann gegebenenfalls, aber weniger bevorzugt, ganz oder teilweise durch Kalium, Lithium oder Ammonium ersetzt sein. Vorzugsweise stellt das Natriumtripolyphosphat 40 bis 95 % des Gesamtgewichts der Gerüstsubstanzen dar, z. B. 45 bis 80 %. Vorzugsweise enthält die Zubereitung wenigstens einen Schauminhibitor, falls benötigt, für automatisches Waschen. Diese Zubereitungen können ggf. kleinere Mengen Alkanolamid, wie Kokosnußmonoethanolamid, der -diethanolamid oder eines ethoxylierten nichtionischen Tensids enthalten.

Geringfügige Bestandteile

Zubereitungen gemäß der Erfindung können die üblichen geringfügigen Bestandteile enthalten. Hauptsächlich sind diese Anti-Rücklagerungsmittel, Dispergiermittel, optische Aufheller und Bleichmittel.

Das am meisten verwendete Anti-Rücklagerungsmittel bei der Herstellung von Detergentien ist Natriumcarboxymethylcellulose (SCMC), das in erfindungsgemäßen Gemischen z. B. in wirksamen Mengen vorhanden sein kann, die mit der

gewünschten Viskosität und Stabilität zusammengehen. Allgemein ist SCMC wirksam in Konzentrationen von etwa 1 %, und es wird bevorzugt, die normale wirksame Konzentration nicht zu übersteigen, da SCMC in größeren Mengen die Viskosität einer flüssigen Zubereitung sehr erheblich anheben kann und auch die Stabilität beeinträchtigen kann.

Alternative Anti-Rücklagerungs- und/oder schmutzlösende Mittel umfassen Kalium-, Ammonium- und andere lösliche CMC-Salze, Phosphonate, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Carboxymethylstärke und ähnliche Polyelektrolyten, die alle anstelle von SCMC verwendet werden können.

Optische Aufheller (OBA) sind gegebenenfalls, aber vorzugsweise, Bestandteile der erfindungsgemäßen Gemische. Nicht wie andere Formulierungen des Standes der Technik hängen die erfindungsgemäßen Gemische nicht von OBA aus Stabilitätsgründen ab, und man kann daher jedes zweckmäßige und kostengünstige OBA verwenden oder diese vollständig fortlassen. Es wurde gefunden, daß jeder der fluoreszierenden Farbstoffe, die bisher zur Verwendung als OBA in flüssigen Detergentien empfohlen worden sind, verwendet werden können, wie auch viele andere Farbstoffe, die gewöhnlich für die Verwendung in pulverförmigen Detergentien geeignet sind. Das OBA kann in üblichen Mengen vorhanden sein. Typische Konzentrationen von OBA liegen zwischen 0,05 und 0,5 % und reichen aus, z. B. 0,075 bis 0,3 %, typisch 0,1 bis 0,2 %. Geringere Konzentrationen könnten verwendet werden, sind jedoch wahrscheinlich nicht wirksam, während höhere Konzentrationen zwar nicht ausgeschlossen sind, aber sich wahrscheinlich nicht als kostengünstig erweisen und in einigen Fällen Anlaß zu Verträglichkeitsproblemen geben können.

Typische Beispiele von OBA, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind: ethoxyliertes 1,2-(Benzimidazolyl)-ethylen; 2-Styrylnaphth[1,2d-]oxazol, 1,2-Bis-(5'-methyl-

2-benzoxazolyl)-ethylen, Dinatrium-4,4'-bis-(6-methyl-ethanolamin-3-anilino-1,3,5-triazin-2"-yl)-2,2'-stilben-sulfonat; N-(2-Hdroxyethyl-4,4'-bis-(benzimidazolyl)-stilben; Tetranatrium-4,4'-bis-/-4"-bis-(2"-hydroxyethyl)-amino-6"- (3"-sulfophenyl)-amino-1",3",5"-triazin-2"-yl-amino_7-2,2'-stilbendisulfonat; Dinatrium-4-(6"-sulfonaphtho/-1',2'-d_7-triazol-2-yl)-2-stilbensulfonat; Dinatrium-4,4'-bis-/-4"- (2"'-hydroxyethoxy)-6"-amino-1",3",5"-triazin-2"-yl-amino_7-2,2'-stilbendisulfonat; 4-Methyl-7-dimethylaminocumarin und alkoxyliertes 4,4'-Bis-(benzimidazolyl)-stilben.

Bleichmittel können gegebenenfalls in flüssigen Detergentienmischungen gemäß der Erfindung inkorporiert sein, soweit sie chemisch stabil und verträglich sind. Einkapselte Bleichmittel können Teil der suspendierten, festen Substanzen sein. Die Wirkung von Peroxy-Bleichmitteln in den erfindungsgemäßen Gemischen kann durch Gegenwart von Bleichaktivatoren, wie Tetraacetylethylendiamin, in wirksamen Mengen erhöht werden. Photoaktive Bleichmittel, wie Zink- oder Aluminium-sulfonierte Phthalocyanine, können auch vorhanden sein.

Parfums und Farbstoffe sind üblicherweise in Waschdetergentien in Mengen bis zu 1 oder 2 % vorhanden und können auch in den erfindungsgemäßen Gemischen vorhanden sein. Sorgfalt ist manchmal erforderlich in der Auswahl eines geeigneten Parfums, da die vorhandenen Lösungsmittel das Verhalten der aktiven Bestandteile modifizieren können.

Proteolytische und amylolytische Enzyme können gegebenenfalls in üblichen Mengen vorhanden sein, gegebenenfalls zusammen mit Enzymstabilisatoren und Trägern. Einkapselte Enzyme können in der Zubereitung suspendiert sein.

Andere geringfügige Bestandteile umfassen Entschäumer, Alkali, Puffer, Bakterizide, wie Formaldehyd, Trübungsmittel, wie Vinyllatexemulsion, inerte Schleifmittel, wie Siliciumdioxid und Antikorrosionsmittel, wie Benzotriazol.

Erfindungsgemäße Zubereitungen sind im allgemeinen für Waschzwecke geeignet, und die Erfindung schafft ein Verfahren zum Waschen von Kleidern durch Rühren der Kleider in einer Waschlauge, die erfindungsgemäße Gemische, wie oben beschrieben, enthält. Gemische mit geringer Schaumbildung gemäß obiger Beschreibung sind besonders von Nutzen in automatischen Waschmaschinen. Die Zubereitungen können auch beim Waschen von Geschirr oder beim Reinigen harter Oberflächen verwendet werden, wobei die Produkte mit geringer Schaumbildung besonders geeignet sind in Geschirrspülmaschinen. Diese Verwendungszwecke stellen einen weiteren Aspekt der Erfindung dar.

Erfindungsgemäße Gemische können allgemein zum Waschen von Kleidern in siedendem Wasser oder zum Waschen bei mittleren oder kühlen Temperaturen, z. B. 50 bis 80 °C, insbesondere 55 bis 68 °C oder 20 bis 50 °C, insbesondere 30 bis 40 °C verwendet werden. Typischerweise können die Zubereitungen zum Waschwasser in Konzentrationen von zwischen 0,05 und 3 % Trockengewicht, bezogen auf das Waschwasser, vorzugsweise 0,1 bis 2 %, noch gewöhnlicher 0,3 bis 1 %, z. B. 0,4 bis 0,8 %.

Die Erfindung wird durch die in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Beispiele erläutert. Alle Beispiele waren stabil und gießfähig. Sie waren lagerstabil bei 40 °C und nicht scher-empfindlich. Sie waren temperaturstabil und (außer Beispiel 8) scherstabil.

	Beisp. 1	2	3	4	5	6
Natrium C-10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	10	10	10	10	9,3	10
Cocösnuß-diethanolamid	5	5	5	5	2,3	2,5
Natriumcarbonat	5	5	5	5	4,6	5
Natriumtripolyphosphat	25	25	18	27	16,7	18
Zeolith A	-	-	9	-	9,3	10
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0	1,0	-	-	-	-
Natrium-Cl2-18-Alkyl.3 Mol-Ethoxysulfat	-	-	-	-	2,3	2,5
Optischer Aufheller	0,15	0,15	0,15	0,15	-	0,15
Cl2-18-Alkohol.8 Mol Ethoxylat	-	-	-	-	-	1,8
gemischtes Mono- und Di-Cl6-18-alkylphosphat	-	0,5	-	-	0,5	-
nichtionischer Schaumbremser	-	2,0	-	-	-	-

	Beisp.	7	8	9	10	11	12
Natrium-C10-14-lineares							
Alkylbenzolsulfonat	10	9,2	9,3	9,5	9,3	10	
Cocosnuß-monoethanolamid	5,	4,6	4,2	4,2	4,2	5	
Natriumcarbonat	5	4,6	5,2	4,8	5,2	5	
Natriumtripolyphosphat	25	23,5	19,0	18,1	18,5	18	
Zeolith A	-	-	9,0	8,6	8,6	10	
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0	-	-	-	-	0,5	
optischer Aufheller	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	
gemischtes Mono- und Di-							
C16-18-Alkylphosphat	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-	
nichtionischer Schaumbremser	-	2,6	-	2,2	-	-	
Silicon-Entschäumer	-	-	-	-	1,0	-	

Beisp. 13 14 15 16 17 18 19

Natrium-C10-14-lineares

Alkylbenzolsulfonat

10 10 9,2 10 10 8,7 9,0

Natrium-C12-18-Alkyl.

3 Mol-Ethoxysulfat

5 5 3,7 5 5 3,9 4,0

Natriumcarbonat

5 5 4,6 5 5 4,8 5

Natriumtripolyphosphat

25 25 23,1 18,0 18,0 18,4 19,0

Zeolith A

- - - 10 10 11,6 11,0

Natriumcarboxymethylcellulose

1,0 1,0 - 1,0 1,0 - -

C12-18-Alkohol. 8 Mol Ethoxylat

- 2,0 1,9 2,0 - - -

gemischter Mono- und Di-C16-18-

Alkylphosphatester

- 1,0 0,5 - - - -

optischer Aufheller

0,15 0,15 0,14 0,15 0,15 0,14 0,15

Silicon-Entschäumer

- - - - - - 0,5

nichtionischer Schaumbremser

- 1,9 - - - - -

Beisp. 20 21

Natrium-C10-14- lineares Alkylbenzol- sulfonat	9,1	9,4
Natrium-C12-14-Alkyl. 3 Mol Ethoxysulfat	4,8	4,0
Natriumcarbonat	5,0	4,6
Natriumtripolyphosphat	18,5	19,0
Zeolith A	9,0	10,0
C12-18-Alkohol.8 Mol- Ethoxylat	-	2,0
gemischter Mono- und Di- C16-18-alkylphosphatester	0,5	0,5
optischer Aufheller	0,15	0,15

	Beisp. 22	23	24
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	9,2	7,8	8,3
Natrium-C12-18-Alkyl. 3 Mol- Ethoxysulfat	9,2	7,8	4,1
Natriumcarbonat	4,6	3,9	4,2
Natriumtripolyphosphat	6,9	5,9	15,0
Natriumnitritotriacetat	13,8	11,7	8,3
C12-18-Alkohol. 8 Mol Ethoxylat	-	1,7	-
Cocosnuß-diethanolamid	1,8	1,6	

	Beisp. 25	26
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	9	8,6
Cocosnßmonoethanolamid	-	1,4
Natriumcarbonat	5	-
Natriumtripolyphosphat	19	25,3
Zeolith A	5	-
Natriumcarboxymethylcellulose	-	1,4
Natrium-C12-18-Alkyl.3 Mol- Ethoxysulfat	4	2,3
optischer Aufheller	0,15	0,13
Natriumsilikat (SiO ₂ :Na ₂ O, 1,6:1)	5	5,8
Silicon-Entschäumer	1	-

	Beisp. 27	28
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	10	8,8
Cocosnuß-monoethanolamid	-	1,5
Natriumcarbonat	5	5,8
Natriumtripolyphosphat	27	25,6
optischer Aufheller	-	0,14
C12-14-Alkyldimethylamin- aminoxid	5	2,3
Silicon-Entschäumer	1	-

	Beisp.	29	30	31	32	33	34	35
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	10	9	10	10	10	10	9,5	9,5
Natrium-C12-18-Alkyl. 3 Mol-Ethoxysulfat	5	4	-	-	-	-	2,5	2,5
Cocosnußmonoethanolamid	-	-	-	-	-	5	1,5	1,5
Cocosnußdiethanolamid	-	-	5	5	5	-	-	-
C12-18-Alkohol. 8 Mol- Ethoxylat	-	2	-	-	-	-	-	-
Zeolith A	22	17	24,5	17	30	22	22	22
Natriumcarbonat	10	15	7,5	-	-	-	10	-
Natriumtripolyphosphat	-	-	-	15	2,5	-	-	-
Natriumnitritlotriacetat	-	-	-	-	-	-	-	10

	Beisp. 36	37	38
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	10	7,4	8,2
Natrium-C12-18-Alkyl.3 Mol- Ethoxysulfat	-	1,9	-
Cocosnufsmoethanolamid	5	1,2	4,1
Zeolith A	17	24,8	26,4
Natriumtripolyphosphat	15	-	-
Natriumsilicat (SiO ₂ :Na ₂ O, 1,6:1)	-	11,6	8,2

	39	40	41	42	43	44	45
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	5,0	6,5	7,0	6,1	10,9	5,2	8,0
Cocosnßdiethanolamid	4,0	4,8	3,5	3,8	3,0	7,0	6,0
Natriumcarbonat	5,0	4,0	4,4	3,8	5,0	4,3	4,8
Natriumtripolyphosphat	25,0	20,2	21,9	19,1	24,7	21,7	18,1
Zeolith A	8,0	-	-	-	-	-	8,6
Natriumcarboxymethyl- cellulose	1,0	0,8	0,9	0,8	1,0	-	-
2-Talow-1-methyl-1-(talow- amidoethyl)-imidazolin- methylsulfat	0,75	0,6	2,0	1,1	0,75	0,65	0,75
optischer Aufheller	0,15	0,12	0,13	0,11	0,15	0,13	0,14
gemischtes Mono- und Di- C16-18-alkylphosphat	0,5	-	-	-	-	0,43	0,5
Silicon-Entschäumer	-	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-

	Beisp. 46	47	48
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	8,8	10,0	10,0
Cocosnußmonoethanolamid	3,5	4,0	4,0
Natriumcarbonat	4,4	-	-
Natriumtripolyphosphat	16,7	19,0	19,0
Zeolith A	7,9	9,0	9,0
Natriumsilicat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, +) 1:1, ++ 1,6:1)	-	5,0 ⁺	5,0 ⁺⁺
optischer Aufheller	0,13	0,15	0,15
gemischtes Mono- und Di- C16-18-alkylphosphat	0,44	0,5	0,5

	Beisp. 49	50	51	52
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	9,5	10,0	10,0	10,0
Cocosnußmonoethanolamid	4,2	4,0	-	-
Natriumcarbonat	-	-	5,0	5,0
Natriumtripolyphosphat	18,1	19,0	25,0	25,0
Zeolith A	8,6	9,0	-	-
Natriumcarboxymethylcellulose	-	-	1,0	1,0
Cocosnußdiethanolamid	-	-	5,0	5,0
optischer Aufheller	0,14	0,15	0,15	0,15
gemischtes Mono- und Di- C16-18-alkylphosphat	0,5	0,5	-	-
Trinatriumsulfosuccinat	-	-	1,0	-
Natriumethylenäminintetrakis- (methenophosphat)	-	-	-	0,5
Trinatriumorthophosphat	2,9	5,0	-	-

	Beisp. 53	54	55	56	57	58
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Cocosnufmonoethanolamid	2,5	1,7	2,5	2,5	1,7	1,7
Natriumcarbonat	-	4,6	-	-	4,6	4,6
Natriumsillicat (SiO ₂ :Na ₂ O, 1,6:1)	6,4	-	6,4	6,4	-	-
Natriumtripolyphosphat	13,7	14,9	13,7	13,7	14,9	14,9
Zeolith A	9,0	10,0	9,0	9,0	10,0	10,0
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0	1,0	-	1,0	1,0	-
Natrium-C12-18-Alkyl. 3 Mol Ethoxysulfat	0,7	1,2	0,7	0,7	1,2	1,2
optischer Aufheller	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Silicon-Entschäumer	1,0	1,0	-	-	-	-

	Beisp.	59	60	61	62	63	64	65
Natrium-C10-14-lineares								
Alkylbenzolsulfonat	9,3	9,3	9,5	9,4	8,9	9,2	9,2	9,2
Cocosnaußdiethanolamid	3,5	3,5	2,4	2,75	5,2	3,5	3,5	3,5
Natriumcarbonat	5,8	5,8	5,9	5,9	5,6	5,8	5,8	5,8
Natriumtripolyphosphat	29,0	18,0	29,7	29,5	27,8	28,9	28,8	28,8
Zeolith A	-	11,0	-	-	-	-	-	-
Natriumcarboxymethyl-								
cellulose	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,2
optischer Aufheller	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14

	Beisp. 66	67	68	69	70
Natriumhydroxid	-	-	0,91	0,88	0,97
Ölsäure	-	-	8,5	8,3	9,1
Natriumxylolsulfonat	-	-	0,5	0,5	0,97
Natrium-C10-14-lineares					
Alkylbenzolsulfonat	9,1	7,9	-	-	-
Cocosnußdiethanolamid	3,4	1,8	3,2	3,0	3,3
Natriumcarbonat	5,7	5,8	4,2	4,9	2,4
Natriumtripolyphosphat	17,1	17,3	14,0	13,6	14,8
Zeolith A	11,4	11,6	9,4	9,1	9,9
Natriumcarboxymethylcellulose	0,14	0,15	1,6	1,5	1,7
Natrium-C12-18-Alkyl 1.3 Mol					
Ethoxysulfat	-	2,0	-	-	-
optischer Aufheller	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
gemischtes Mono- und Di-C16-18-alkylphosphat	0,47	0,48	1,6	1,5	1,7
nichtionischer Schaumbremser	0,95	1,0	-	-	-
C12-18-Alkohol.8 Mol Ethoxylat	-	-	3,0	2,9	3,1

	Beisp.	72	73
Ölsäure		6,8	6,1
Natriumhydroxid		0,7	0,65
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat		2,85	2,2
Cocosnufdiethanolamid		3,65	3,7
Natriumtripolyphosphat		29,2	29,8
Natriumchlorid		1,7	2,0

Beisp. 74

Natrium-C ₁₁₋₁₄ -lineares Alkylbenzolsulfonat	7,8
Natrium-C ₁₂₋₁₈ -alkyl. 3 Mol Ethoxysulfat	2,6
Natriumtripolyphosphat	23,4
Natriumcarbonat	5,0
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0
optischer Aufheller	0,15
Parfum, Farbstoff, Wasser	q.v.

	Beisp.	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
Natrium-C10-14-lineares Alkylbenzolsulfonat	8,4	7,0	7,0	6,0	9,0	14,2	9,6	7,4	5,0	9,0	
Natrium-C12-18-Alkyl. 3 Mol Ethoxysulfat	2,8	3,0	3,0	3,0	2,7	1,9	0,6	-	-	4,0	
C12-18-Alkohol. 8 Mol Ethoxylat	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Cocosnußdiethanolamid	-	-	-	2,0	0,9	-	-	-	-	-	
Cocosnußmonoethanolamid	-	-	-	-	-	-	2,3	3,7	3,4	-	
Natrium ^{al} owmethylestersulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4	
gemischtes Mono- und Di-C16-18-alkylphosphat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	
Natriumcarbonat	4,6	5,0	5,0	7,5	6,8	6,6	6,9	4,2	7,5		
Natriumsilicat (SiO ₂ :Na ₂ O, 1,6:1)	2,3	5,0	5,0	5,0	4,5	2,8	5,6	-	-	-	
Natriumchlorid	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Natriumtripolyphosphat	17,7	21,5	18,0	8,0	9,0	17,0	21,0	20,2	15,9	25,	
Zeolith A	4,6	-	4,0	12,0	9,0	-	-	-	7,6	-	
Natriumcarboxymethylcellulose	-	-	-	-	-	-	0,9	0,9	-	-	
optischer Aufheller	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,1	
Silicon-Entschäumer	0,46	-	1,0	-	-	-	0,9	0,9	-	1,0	

Die Zeichnungen illustrieren die Änderungen der Leitfähigkeit, der Fließgrenze und der Viskosität mit geänderter Elektrolytkonzentration und Konzentration von aktiven Bestandteilen.

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung, die die Leitfähigkeit einer wässrigen 20,6 %igen Lösung von aktiven Bestandteilen, bestehend aus 2 Gew.-Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 1 Teil Natrium-C₁₂₋₁₈-alkyl-3 Mol-Ethoxysulfat mit verschiedenen Konzentrationen Natriumsilicat im Molverhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,6. Die Figuren auf der Horizontalachse beziehen sich auf die Silicatmenge in der Zubereitung in Gew.-% Feststoffe.

Zwischen 0 und 7 % bringt die zugesetzte Silicatlösung eine im wesentlichen klare, optisch isotrope Zusammensetzung normalerweise von Stufe I gemäß obiger Beschreibung hervor. Zwischen den Punkten A und B werden Gemische der Stufe II erhalten, die trübe und instabil sind und nicht-raumfüllende Flocken von Sphäroliten enthalten. Zwischen B und C werden Zubereitungen der Stufe III erhalten, gemäß der Erfindung. Diese sind trübe, stabile Zubereitungen, die im wesentlichen raumfüllende Flocken von Sphäroliten enthalten und eine Fließgrenze zeigen und nur eine einzelne flüssige Phase beim Zentrifugieren mit hohen G-Werten ergeben. Unterhalb von C werden Zubereitungen der Stufe IV erhalten, die nicht-raumfüllende Flocken von sphärischer G-Phase enthalten, die nicht stabil sind. Es zeigt sich, daß die stabilen Zubereitungen der Stufe III erhalten werden bei einer Leitfähigkeit um das erste Leitfähigkeitsminimum herum erhalten werden.

Fig. 2 zeigt die Wirkung des Zusatzes von Natriumnitrat zum gleichen wässrigen System aktiver Bestandteile. Unterhalb des Punkts C in der Stufe IV wird ein zweites Leitfähigkeitsmaximum durchlaufen, wonach ein zweites Leitfähigkeitsminimum folgt, das der Bildung einer lamellaren Zubereitung gemäß Stufe V bei D folgt.

Fig. 3 zeigt die Schwankungen von Viskosität, Leitfähigkeit und Fließgrenze, wenn Natriumcarbonat zum System mit den gleichen aktiven Bestandteilen zugesetzt wird.

Die linke Achse gibt die Viskosität bei 136 s^{-1} in Pascal-Sekunden an, die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Leitfähigkeit in milliSiemens $\times \text{cm}^{-1}$, und die rechte senkrechte Achse bezieht sich auf den Fließpunkt in $\text{dyn} \times \text{cm}^{-2}$. Die Horizontalachse stellt den Gesamtprozentsatz Natriumcarbonat dar, der vorhanden ist als Trockengewicht Natriumcarbonat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Im Fall von Natriumcarbonat wird kein Minimum in der Leitfähigkeitskurve (gestrichelte Linie) erhalten. Dies ist deshalb, weil die Löslichkeitsgrenze von Natriumcarbonat erreicht worden ist, so daß weitere Zugaben zum Carbonat in Suspension gehen und nicht die Konzentration von gelöstem Elektrolyt erhöhen. Es kann daher keine Stufe IV beobachtet werden. Der scharfe Anstieg der Fließgrenze (rechtes Peak) fällt mit dem Einsetzen von Stufe III beim Punkt B zusammen. Dies ist typisch für erfindungsgemäße Zubereitungen.

Fig. 4 zeigt die Wirkung der Änderung der relativen Mengen Natriumdodecylbenzolsulfonat und Cocosnuß-monoethanolamid in einer Zubereitung, die Na-dodecylbenzol-sulfonat, Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat und Wasser im Verhältnis 0,2:0,5:0,1:1,0 enthält. Die Horizontalachse stellt das Gewichtsverhältnis Cocosnuß-monoethanolamid zu Natriumdodecylbenzolsulfonat dar. Die senkrechte Skala stellt die Leitfähigkeit in milliSiemens $\times \text{cm}^{-1}$ dar (Kreise) und auch die Viskosität in Pascal-Sekunden $\times 10$ (Dreiecke).

Fig. 5 zeigt eine ähnliche Beziehung, wobei Kokosnußmonoethanolamid ersetzt ist durch

Natrium- C_{12-18} -alkyl-3-Mol-Ethoxysulfat. Die Horizontalachse ist das Gewichtsverhältnis Ethersulfat zu Alkylbenzolsulfonat.

Fig. 4 und 5 erläutern, wie es möglich ist, Zubereitungen gemäß der Erfindung herzustellen durch Modifizieren der aktiven Bestandteile.

Fig. 6 zeigt die Änderungen der Leitfähigkeit in $\text{mS} \times \text{cm}^{-1}$, wenn Natriumnitrat in verschiedenen Mengenverhältnissen in Detergensgemischen verwendet wird, die suspendierte Gerüstsubstanz enthalten und folgende Zusammensetzung haben:

	Gew.-%
Natriumdodecylbenzolsulfonat	9
Natrium- C_{12-18} -alkyl-3-Mol-Ethoxysulfat	4
Silicon-Entschäumer	1
Parfum	0,6
C_{16-18} gemischtes Mono- und Di-alkylphosphat	0,5
optischer Aufheller	0,15
Natriumtripolyphosphat	19
Zeolith A	12

Wegen des gelösten Tripolyphosphats, das bereits vorliegt, wird Stufe I in dieser Kurve nicht beobachtet. Die Leitfähigkeit fällt von einem Maximum bei A, bis Stufe III bei B erreicht ist.

Fig. 7 zeigt die Fließgrenze für das gleiche System in $\text{dyn} \times \text{cm}^{-2}$, und Fig. 8 zeigt die Viskosität bei $136 \times \text{cm}^{-1}$ (untere Kurve), 21 cm^{-1} (oberer Kurve) und den Viskositätsabfall (mittlere Kurve) in Pascal-Sekunden $\times 10$.

Fig. 9 erläutert die Leitfähigkeitsänderung mit wechselnden Mengen Natriumsilicat in einer 20,6 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat im Gemisch mit Cocosnuß-monoethanolamid in einem Gew.-Verhältnis von 10:4.

Auch hier wird keine Stufe I beobachtet, diesesmal, weil die aktiven Bestandteile nicht voll in Wasser löslich

sind beim Raumtemperatur. Die Zubereitung ist somit trübe und instabil in Abwesenheit von Elektrolyt.

Die Fig. 10 und 11 sind Transmissions-Mikrographien von Pt/C-Wiedergaben nach dem Gefrier-Fraktionieren bei Vergrößerungen von 78 000mal und 150 000mal (linear).

Die Mikrographien, die mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop der Lancaster University hergestellt werden, zeigen beide eine Probe folgender Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumdodecylbenzolsulfonat	11,8
Natrium-C ₁₂₋₁₈ -alkyl-3-Mol-ethoxysulfat	5,2
Natriumsilicat (Na ₂ O:SiO ₂ 1,6:1)	17,4
Wasser	Rest

Die Mikrographie zeigt Sphärolite zwischen 0,2 und 1 µm Durchmesser, was hinweist auf Mehrfachbläschen mit einer konzentrischen Struktur und einer sich wiederholenden Abstandsbildung (einschließlich der Dicke der einen Tensidhülle und einer angrenzenden wässrigen Schicht) von 80 Å.

Patentansprüche

1. Stabiles, gießfähiges, flüssiges Detergentiengemisch, bestehend im wesentlichen aus Wasser, aktiver Bestandteil und Elektrolyt mit Feststoff-suspendierenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytmenge ausreicht, eine temperaturstabile, nicht scherempfindliche, praktisch nicht lamellare Zubereitung zu bilden.
2. Detergentiengemisch nach Punkt 1, bestehend im wesentlichen aus Wasser, Elektrolyt, aktiven Bestandteilen, mit Feststoff-suspendierenden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, eine sphärolitische Flockenmasse zu schaffen, die temperaturstabil und nicht scherempfindlich ist.
3. Detergentiengemisch nach Punkt 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasser, aktive Bestandteile und ausreichend Elektrolyt enthält, daß eine stabile disperse Phase gebildet wird, die wenigstens einen Teil der aktiven Bestandteile enthält, entsprechend einer Minimumkurve der graphischen Darstellung der Leitfähigkeit gegen die Elektrolytkonzentration, die das erste Leitfähigkeitsminimum darstellt, wobei die Elektrolytmenge in dem Bereich liegt, in welchem das Gemisch temperaturstabil und nicht scherempfindlich ist.
4. Gemisch nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytmenge ausreicht, das Gemisch scherstabil zu machen.

5. Detergentienmischung nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie suspendierte feste Substanzen enthält.
6. Detergentienmischung nach Punkt 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Substanz Gerüstsubstanz (Builder) oder Schleifmittel ist.
7. Stabiles gießfähiges Gemisch nach Punkt 1 bis 6, enthaltend Wasser, aktiven Bestandteil, gelösten Elektrolyt und suspendierte feste Substanz, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytmenge ausreicht, eine scherstabile sphärolitische Mischung mit einer Fließgrenze von 1 bis $15 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ zu bilden.
8. Stabile gießfähige Detergentienmischung nach Punkt 1 bis 5, bestehend hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt und 5 bis 25 Gew.-% aktive Bestandteile, bezogen auf das Gesamtgemisch, zusammen mit suspendierten festen Gerüstsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Gesamtgewichtsverhältnis Gerüstsubstanz : aktiven Bestandteilen von 1,4 : 1 bis 4 : 1 hat und die Elektrolytmenge ausreicht, ein scherstabiles, nicht lamellares Gemisch zu bilden.
9. Gießfähige stabile, flüssige Detergentienmischung, enthaltend Wasser, 5 bis 25 Gew.-% aktive Bestandteile, Elektrolyt und suspendierte feste Gerüstsubstanz nach Punkt 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Trockensubstanzgehalt wenigstens 35 Gew.-% beträgt und daß der Elektrolyt in einer Menge vorhanden ist, daß das Gemisch scherstabil und sphärolytisch ist.

10. Gießfähige stabile, flüssige Detergentienmischung, enthaltend Wasser, 5 bis 25 Gew.-% Bestandteile, Elektrolyt und suspendierte feste Gerüstsubstanz nach Punkt 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gesamtgewichtsverhältnis Gerüstsubstanz zu aktiven Bestandteilen 1,5 : 1 bis 4 : 1 beträgt und daß der Elektrolyt in einer Menge vorhanden ist, die ausreicht, ein sphärolitisches Gemisch zu erzeugen, das bei 40 °C lagerstabil ist.
11. Gießfähige stabile flüssige Detergentienmischung, bestehend hauptsächlich aus Wasser, Elektrolyt, 5 bis 20 Gew.-% aktive Bestandteile und suspendierte feste Gerüstsubstanz nach Punkt 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Gesamtgewichtsverhältnis Gerüstsubstanz zu aktiven Bestandteilen von 1:1 bis 4:1 enthält und die Elektrolytmenge ausreicht, eine temperaturstabile, nicht scherempfindliche Mischung zu schaffen, die beim Zentrifugieren in eine wäßrige Schicht, die mehr als 50 Gew.-% des Gesamtgewichts aktive Bestandteile eine feste Schicht auftrennt.
12. Gießfähige stabile wäßrige basische Detergentienmischung aus Wasser, gelöstem Elektrolyt, wenigstens 8 bis 14 Gew.-% aktive Bestandteile zusammen mit fester Gerüstsubstanz und ggf. untergeordnete Mengen üblicher Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Zentrifugieren in eine feste Schicht und eine einzelne flüssige Schicht mit einer Fließgrenze von mehr als $1,5 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ auftrennt.

13. Feststoff-suspendierende Detergentienmischung, bestehend aus aktiven Bestandteilen, Elektrolyt und Wasser nach Punkt 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Bestandteile in der Lage sind, am ersten Leitfähigkeitsminimum eine stabile Mischung zu bilden und die vorhandene Elektrolytmenge ausreicht, der Mischung eine Fließgrenze von mehr als $1,5 \text{ dyn} \times \text{cm}^{-2}$ und eine Viskosität, gemessen bei 136 s^{-1} um weniger als 0,28 Pascal-Sekunden zu verleihen.
14. Flüssige Detergentienmischung auf Wasserbasis nach Punkt 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine erste überwiegend wäßrige Phase, die wenigstens ein Teil des gelösten Elektrolyts und 50 bis 85 Gew.-% aktive Bestandteile, bezogen auf die Gesamtmischung, enthält, und eine dispergierte feste Phase, die wenigstens einen Teil der Gerüstsubstanz in fester Form enthält, enthält.
15. Gießfähige, stabile Detergentienmischung nach Punkt 14, bestehend aus Wasser, wenigstens 5 Gew.-% aktive Bestandteile, Elektrolyt und wenigstens 16 Gew.-% Gerüstsubstanz dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert über 9 hat und der Elektrolyt in ausreichender Menge vorliegt, die Mischung scherstabil zu machen, aber nicht ausreicht, daß die aktiven Bestandteile einen wesentlichen Teil der lamellaren Phase bilden.
16. Detergentienmischung, enthaltend aktive Bestandteile, Elektrolyt und Wasser nach Punkt 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen aktive Bestandteile ausreichen, raumfüllende Flocken aus tensidhaltigen Sphäroliten zu bilden, die mit einer wäßrigen Phase interspergiert sind, so

22. Gemisch nach Punkt 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gewichtsverhältnis Gerüstsubstanz zu aktivem Bestandteil von mehr als 1,2:1 aufweist.
23. Gemisch nach Punkt 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Gerüstsubstanz zu aktiver Bestandteil 1,4 :1 bis 4:1 beträgt.
24. Gemisch nach den Punkten 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 13,5 %, bezogen auf das Gewicht der Gesamtmischung, aktive Bestandteile enthält.
25. Gemisch nach Punkt 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es beim Zentrifugieren eine feste Schicht und eine einzelne wäßrige Schicht bildet, welche eine Fließgrenze von 2 bis 10 dyn x cm⁻² aufweist.
26. Mischung nach Punkte 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Zentrifugieren eine feste Schicht und eine einzelne wäßrige Schicht mit einem Gehalt von 60 bis 90 Gew.-% aktive Bestandteile, bezogen auf das Gesamtgewicht, aufweist.

wie eine Elektrolytmenge vorhanden ist, die nicht geringer ist als diejenige, die dem ersten Leitfähigkeitsminimum der graphischen Darstellung elektrische Leitfähigkeit gegen Elektrolytkonzentration entspricht aber unter derjenigen liegt, die der Bildung einer lamellaren Phase entspricht und die ausreicht, die Mischung nicht scher-sensitiv zu machen.

17. Gießfähige, stabile Detergentienmischung, ^{die} Gerüstsubstanz aktive Bestandteile, Elektrolyt und Wasser enthält, nach Punkt 16 dadurch gekennzeichnet, daß sie beim Zentrifugieren wenigstens zwei Schichten bildet, nämlich eine überwiegend wäßrige Schicht, enthaltend gelösten Elektrolyt, wenigstens 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf Gesamtwasser, und 85 bis 50 Gew.-% gesamte aktive Bestandteile, sowie eine feste Phase, die wenigstens einen Teil Gerüstsubstanz enthält.
18. Stabile sphärolitische Zubereitung nach Punkt 10, enthaltend aktive Bestandteile, Elektrolyt und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß sie keine abgetrennte, klare, wäßrige Phase nach dem Zentrifugieren bei 20. 000 g 90 min lang aufweist.
19. Mischung nach den Punkten 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Viskositätsabfall größer als 0,35 Pascal-Sekunden ist.
20. Mischung nach Punkt 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Viskositätsabfall 0,45 bis 2 Pascal-Sekunden beträgt.
21. Mischung nach den Punkten 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Trockensubstanzgehalt insgesamt 25 bis 75 Gew.-% beträgt.

27. Mischung nach den Punkten 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von 9 bis 13 besitzt.
28. Mischung nach den Punkten 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine ausreichende Alkalinität aufweist, **die** wenigstens $0,8 \text{ cm}^3 \text{ n/10 HCl}$ benötigt, um den pH-Wert von 100 cm^3 einer wässrigen Lösung der Mischung, verdünnt auf 0,5 % Trockengewicht, auf 9 zu **senken**.
29. Gemisch nach Punkt 28, dadurch gekennzeichnet, daß es bei der Verdünnung auf 0,5 % Trockengewicht 4,7 bis $8,6 \text{ cm}^3 \text{ n/10 Salzsäure}$ benötigt, damit 100 cm^3 auf einen pH-Wert von 9 gebracht werden.
30. Gemisch nach den Punkten 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Leitfähigkeit von nicht mehr als $2 \text{ milliSiemens} \times 10^{-1}$ über derjenigen hat, die dem ersten Leitfähigkeitsminimum entspricht.
31. Gemisch nach Punkt 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Leitfähigkeit von weniger als 10 milli-Siemens je cm hat.
32. Gemisch nach den Punkten 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein wasserlösliches Carbonat, Silicat, Tripolyphosphat, Pyrophosphat, Nitrilotriacetat, Citrat, Chlorid und/oder Nitrat ist.

33. Gemisch nach den Punkten 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Bestandteile ein Gemisch aus (A) einem nicht-alkoxylierten,
anionischen Tensid mit (B) einem Co-Tensid,
das stabile Schäume bildet, darstellen.
34. Gemisch nach Punkt 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Alkylbenzolsulfonat mit 8 bis 22 aliphatischen Kohlenstoffatomen ist.
35. Gemisch nach den Punkten 33 und 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Alkylsulfat mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.
36. Gemisch nach den Punkten 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Olefinsulfonat, Alkansulfonat, Alkylphenolsulfat, Alkylethanolamidsulfat, Sulfocarbonsäure und/oder Sulfocarbonsäure-ester mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.
37. Gemisch nach den Punkten 33 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Alkylpolyethoxysulfat mit C₈₋₂₂-Alkylgruppen und bis zu 20 Ethylenoxygruppen ist.
38. Gemisch nach den Punkten 33 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Alkylphenylpolyethylenoxysulfat und/oder ein Alkylethanolamidpolyethylenoxysulfat mit einer C₈₋₂₂-Alkylgruppe und bis zu 20 Ethylenoxygruppen ist.
39. Gemisch nach den Punkten 33 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein C₂₀₋₂₂-Alkyl-Monoethanolamid ist.

40. Gemisch nach den Punkten 33 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein C_{8-22} Di- C_{1-4} -Alkylamin-oxid ist.
41. Gemisch nach den Punkten 33 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Bestandteile zusätzlich einen polyethoxylierten C_{8-22} -Alkohol, Carbonsäure, Amin, Alkylolamid, Glycerylester mit jeweils bis zu 20 Ethylenoxygruppen in einer Menge von bis zu 20 % des Gesamtgewichts der aktiven Bestandteile enthält.
42. Gemisch nach den Punkten 33 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis (A):(B) von 5:1 bis 1:3 beträgt.
43. Gemisch nach Punkt 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis (A):(B) von 4:1 bis 1:2 beträgt.
44. Gemisch nach Punkt 43, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis (A):(B) 3:1 bis 1:1 beträgt.
45. Gemisch nach Punkt 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge ethoxyliertes nicht-ionisches Tensid 2-10 % der Gesamtmenge aktiver Bestandteile beträgt.
46. Gemisch nach den Punkten 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Schauminhibitor enthält.
47. Gemisch nach Punkt 46, dadurch gekennzeichnet, daß der Schauminhibitor ein Gemisch aus einem Organopolysiloxan-Schauminhibitor und feinverteiltem Siliciumdioxid ist.
48. Gemisch nach den Punkten 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß es suspendierte Teilchen von Natriumtripolyphosphat und/oder Zeolith enthält.
49. Stabile gießfähige/ sphärolitische Zubereitung, enthaltend: Wasser; 12 bis 40 % aktive Bestandteile, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, nicht scher-empfindliche

gelöster Elektrolyt und 20 bis 80 % des Gesamttrockengewichts einer Gerüstsubstanz, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, wobei diese wenigstens teilweise als suspendierte feste Substanz vorliegt und teilweise als wenigstens ein Teil des genannten gelösten Elektrolyten vorliegt; wobei die aktiven Bestandteile aus (A) 30 bis 80 Gew.-% wenigstens eines nicht-alkoxylierten, anionischen, sulfatierten oder sulfonierten Tensids besteht; und (B) 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamten aktiven Bestandteile, aus wenigstens einem alkoxylierten, anionischen Tensid und/oder nichtionischem Tensid besteht.

50. Stabile, gießfähige, flüssige Detergentienmischung auf der Basis von Wasser, enthaltend: 12 bis 40 %, bezogen auf das Trockengewicht, aktive Bestandteile, die 30 bis 90 %, bezogen auf das Trockengewicht der aktiven Bestandteile, aus nicht-alkoxylierten, sulfatierten und/oder sulfonierten, anionischen Tensiden, Rest aus Alkylethersulfat und/oder einem nicht-ionischen Tensid bestehen; daß es eine wässrige Phase enthält, die ausreichend Elektrolyt in Lösung enthält, um eine raumfüllende sphärolitische Flockenansammlung aus den aktiven Bestandteile interspergiert mit der wässrigen Phase ~~zu bilden~~; daß es suspendierte Teilchen Gerüstsubstanz enthält und daß es eine wirksame Menge von wenigstens einem Schauminhibitor und gegebenenfalls gewöhnlichen untergeordneten Bestandteil^{en} enthält.

nicht-lamellare

51. Gießfähige, stabile/Detergentienmischung mit einem Trockensubstanzgehalt von 30 bis 50 %, bestehend hauptsächlich aus 12 bis 40 % Trockensubstanz, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, aktive Bestandteile, wenigstens 30 % Gerüstsubstanz, bezogen auf das Trockengewicht der Zubereitung, einem Verhältnis Gerüstsubstanz zu aktivem Bestandteil von mehr als 1,1 bis 1, wobei die aktiven Bestandteile hauptsächlich aus Alkylbenzolsulfonat mit 8 bis 18 aliphatischen

Kohlenstoffatomen und einem Alkylethanolamid, ausgewählt aus C₁₀₋₁₈-Alkylmonoethanolamiden und -Diethanolamiden im Gewichtsverhältnis Alkylbenzolsulfonat zu Ethanolamid von 1,5:1 bis 4:1 besteht, wobei die Gerüstsubstanz ausgewählt ist aus Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Zeolith, Natriumnitrilotriacetat, Natriumsilicat und Gemischen davon derart, daß die Menge gelöste Gerüstsubstanz ausreicht, eine Fließgrenze von mehr als 1,5 dyn x cm⁻² zu ergeben.

52. Gießfähige stabile flüssige Detergentienmischung, bestehend hauptsächlich aus

- A. einem Gemisch aus (i) einem Natriumalkylbenzolsulfonat mit 10 bis 18, aliphatischen Kohlenstoffatomen mit (ii) einem Natriumalkylethersulfat mit einer Alkylgruppe mit durchschnittlich 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 1 bis 20 Ethylenoxy- und/oder Propylenoxygruppen in einem Verhältnis (i):(ii) von zwischen 10:1 und 1:10;
- B. einer Gerüstsubstanz, ausgewählt aus Natriumtripolyphosphat, Zeolith, Natriumnitrilotriacetat und Gemischen davon in einem Gewichtsverhältnis B:A von 1,1:1 bis 4:1;
- C. einem Elektrolyt, ausgewählt aus Natriumcarbonat, Natriumsilicat, Natriumnitrat, Natriumchlorid und Gemischen davon, in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, wobei die Zubereitung einen Trockensubstanzgehalt von 30 bis 50 Gew.-% aufweist.

53. Zubereitung nach Punkt 52, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis (i):(ii) 10:1,5 bis 10:5 beträgt.

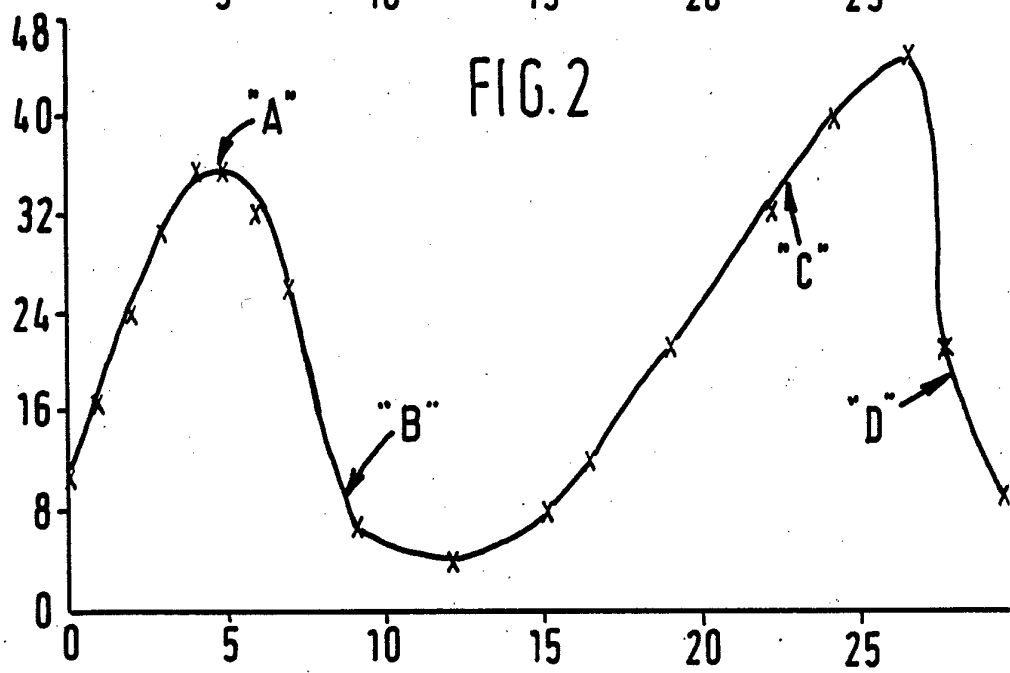
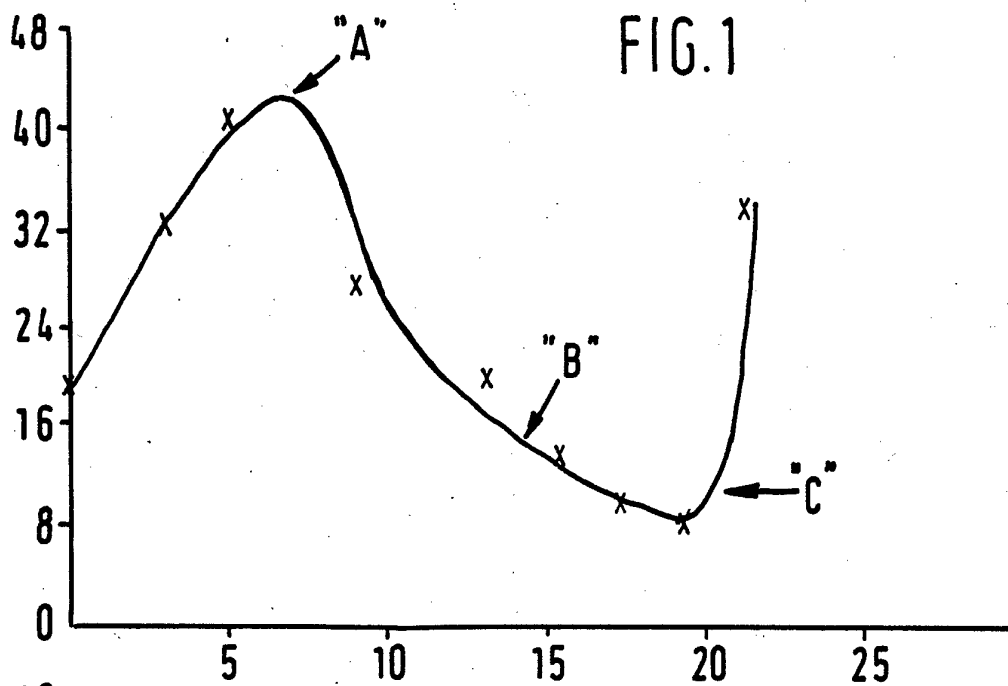
54. Zubereitung nach Punkt 53, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis (i):(ii) 10:2 bis 10:4 beträgt.

55. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 54, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von B:A 1,2:1 bis 3,5:1 beträgt.
56. Zubereitung nach Punkt 55, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von B:A 2:1 bis 3:1 beträgt.
57. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in einer Konzentration von 3 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, **vorliegt**.
58. Zubereitung nach Punkt 57, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in einer Konzentration von 7 bis 15 Gew.-% vorliegt.
59. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 58, dadurch gekennzeichnet, daß der Trockensubstanzgehalt 38 bis 45 % beträgt.
60. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 59, dadurch gekennzeichnet, daß sie kleine aber wirksame Mengen von Carboxymethylcellulose, Parfum, Farbstoffen und optische Aufheller enthält.
61. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 60, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) eine C₁₀₋₁₄-Alkylgruppe und 3 bis 6 Ethylenoxygruppen enthält.
62. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt Natriumcarbonat und/oder Natriumsilicat zusammen mit gelöstem Natriumtripolyphosphat ist und daß die Gerüstsubstanz Natriumtripolyphosphat in Suspension darstellt.
63. Zubereitung nach den Punkten 52 bis 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis Elektrolyt ausreichend, eine temperaturstabile Zubereitung zu erzeugen.

64. Zubereitung nach den Punkten 1 bis 63, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingekapselte Bleichmittel und/oder Enzyme in Suspensionen enthält.
65. Zubereitung nach den Punkten 1 bis 64, dadurch gekennzeichnet, daß sie die überwiegende Menge aktiver Bestandteile als Sphäroliten von 0,1 - 5 μm Durchmesser enthält.
66. Zubereitung nach Punkt 65, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Hauptgewichtsmenge der aktiven Bestandteile als Sphäroliten von 0,2 bis 2 μm Durchmesser enthält.
67. Zubereitung nach Punkt 66, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Hauptgewichtsmenge der aktiven Bestandteile als Sphäroliten von 0,2 bis 1 μm Durchmesser enthält.
68. Zubereitung nach den Punkten 1 bis 67, dadurch gekennzeichnet, daß sie Sphäroliten enthält, die Mehrfachbläschen einer konzentrischen Struktur mit einem Durchschnitts-Gitterabstand von 60 bis 100 Å sind.
69. Zubereitung nach Punkt 68, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrfachbläschen einen Durchschnitts - Gitterabstand von 70 - 90 Å haben.

70. Gießfähige, stabile, flüssige Detergentien-Zubereitung nach den Punkten 1 bis 64, hauptsächlich bestehend aus Wasser, aktive Bestandteile in einer Konzentration von 5 - 25 Gew.-% der Zubereitung, bestehend hauptsächlich aus (I) wenigstens einem nicht-ethoxylierten anionischen Tensid und (II) wenigstens einem Co-Tensid, das stabile Schäume bilden kann, in einem derartigen Verhältnis (I) : (II), daß beim fortschreitenden Zugabe eines löslichen Elektrolyts zu einem wäßrigen Gemisch dieser aktiven Bestandteile in dieser Konzentration ein erstes leitfähiges Minimum erreicht wird, bei welchem das Gemisch trübe und stabil ist; weiterhin suspendierte feste Gerüstsubstanz, wobei das Gesamtgewichtsverhältnis Gerüstsubstanz : aktive Bestandteile 1:1 bis 4:1 beträgt; und gelöster Elektrolyt in ausreichender Menge, um eine stabile Zubereitung entsprechend dem Leitfähigkeitstrog, der das erste Leitfähigkeitsminimum enthält, und größer als diejenige Konzentration, unter der die Zubereitung scherkkraftauffindlich ist, aber unter der maximalen Konzentration liegt, bei welcher sie temperaturstabil ist.
71. Verfahren zum Waschen von Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Stoff in einer Waschlauge bewegt, der eine Zubereitung bzw. Mischung nach den Punkten 1 bis 65 enthält.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen



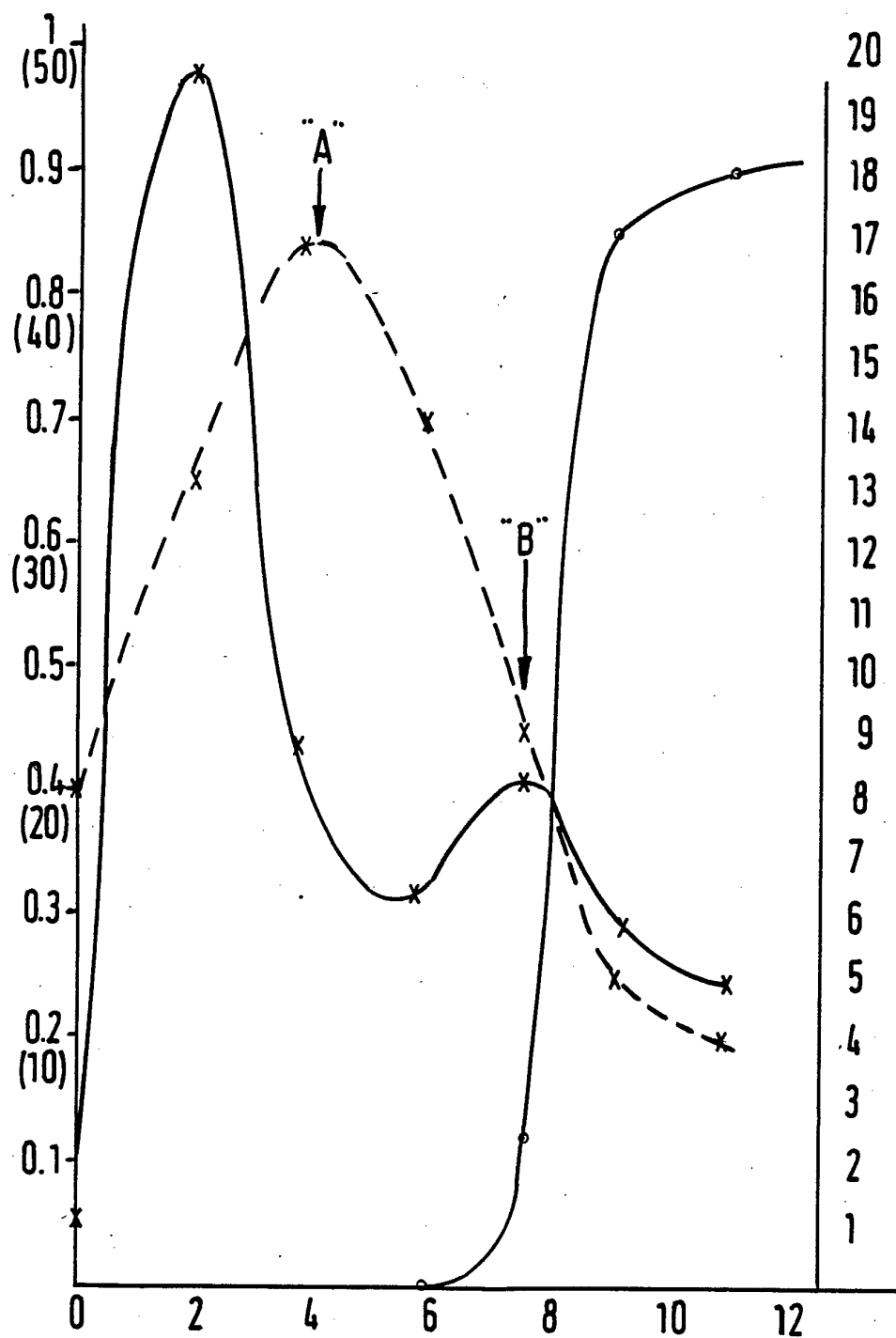


FIG.3

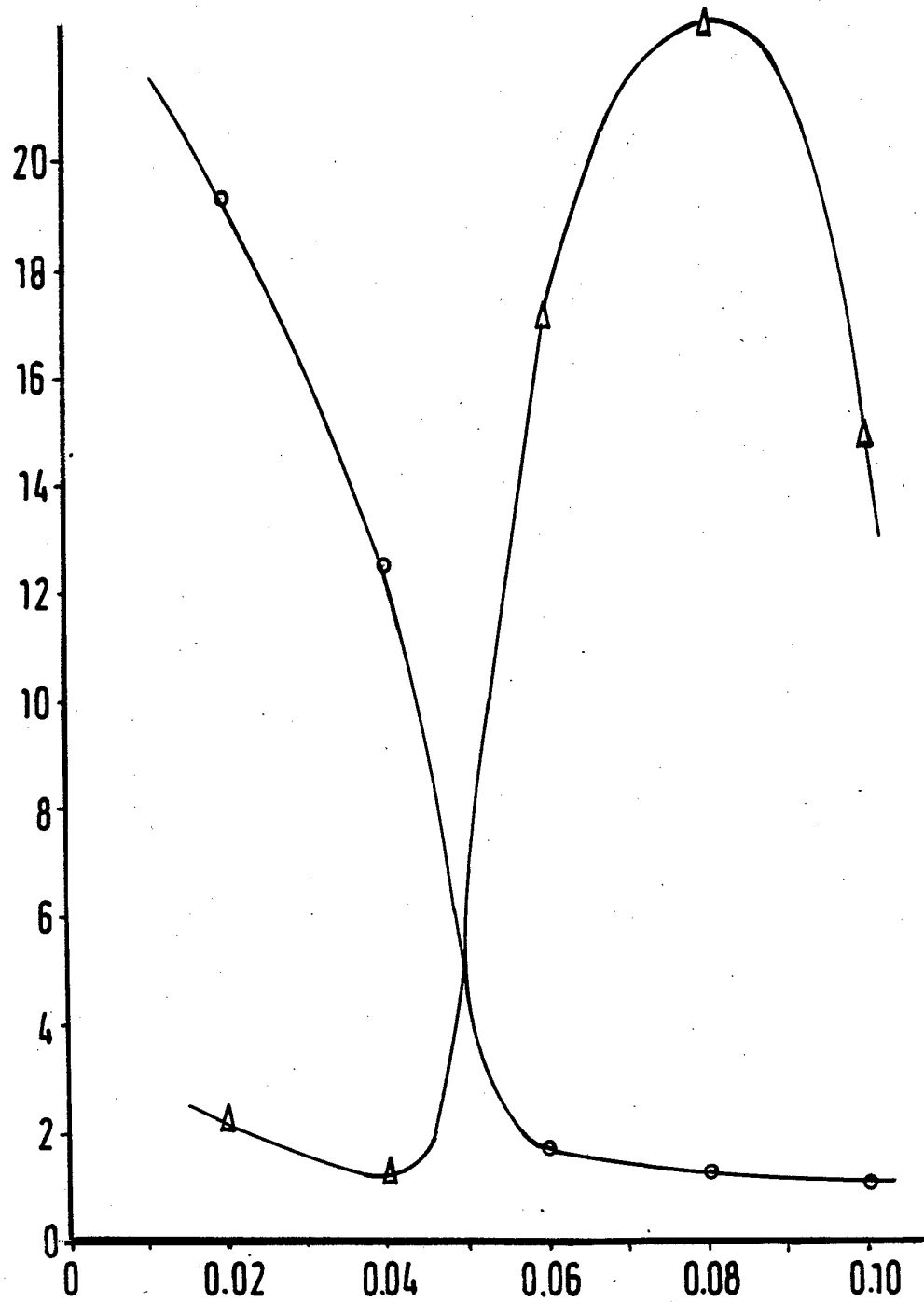
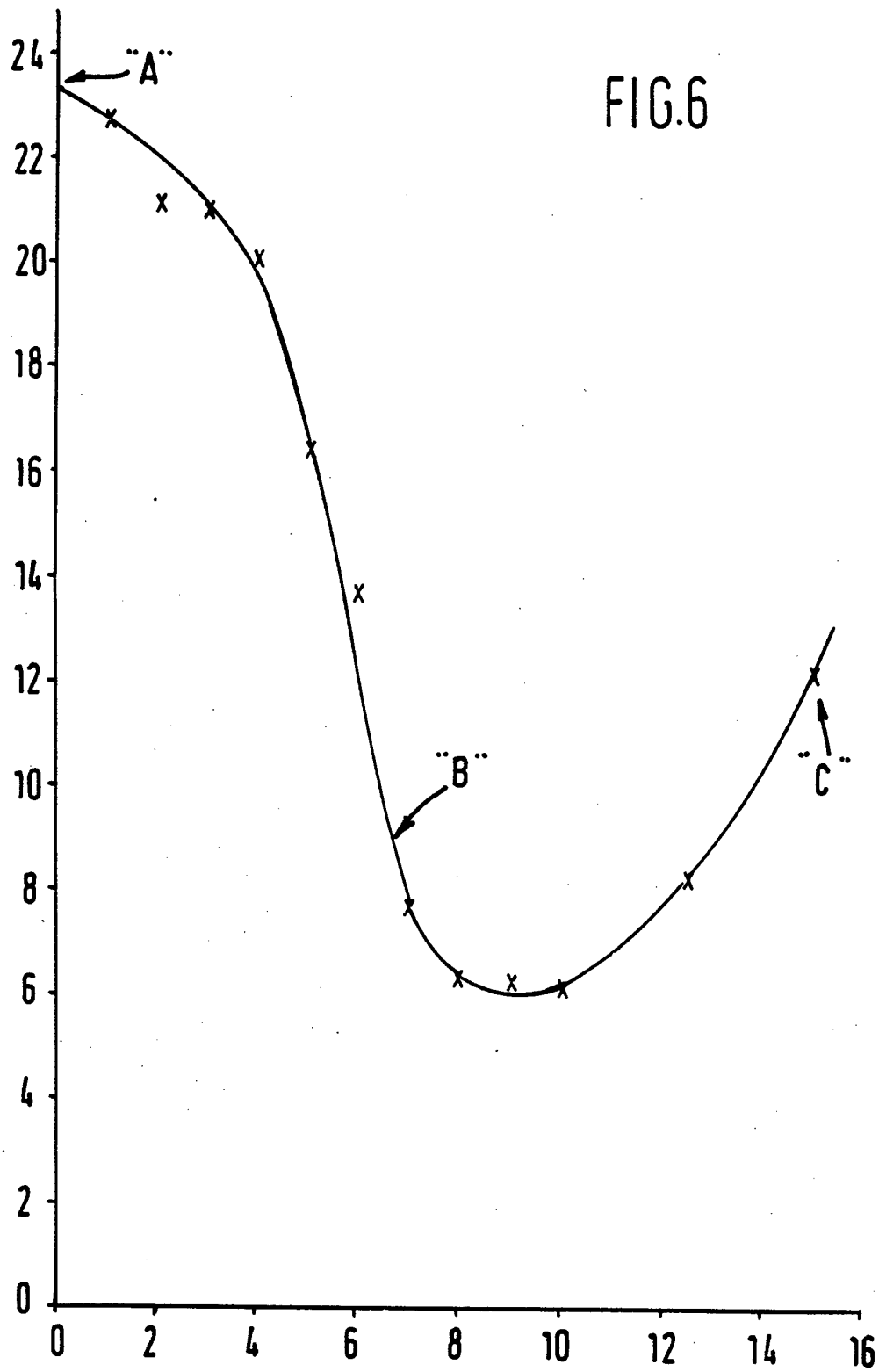
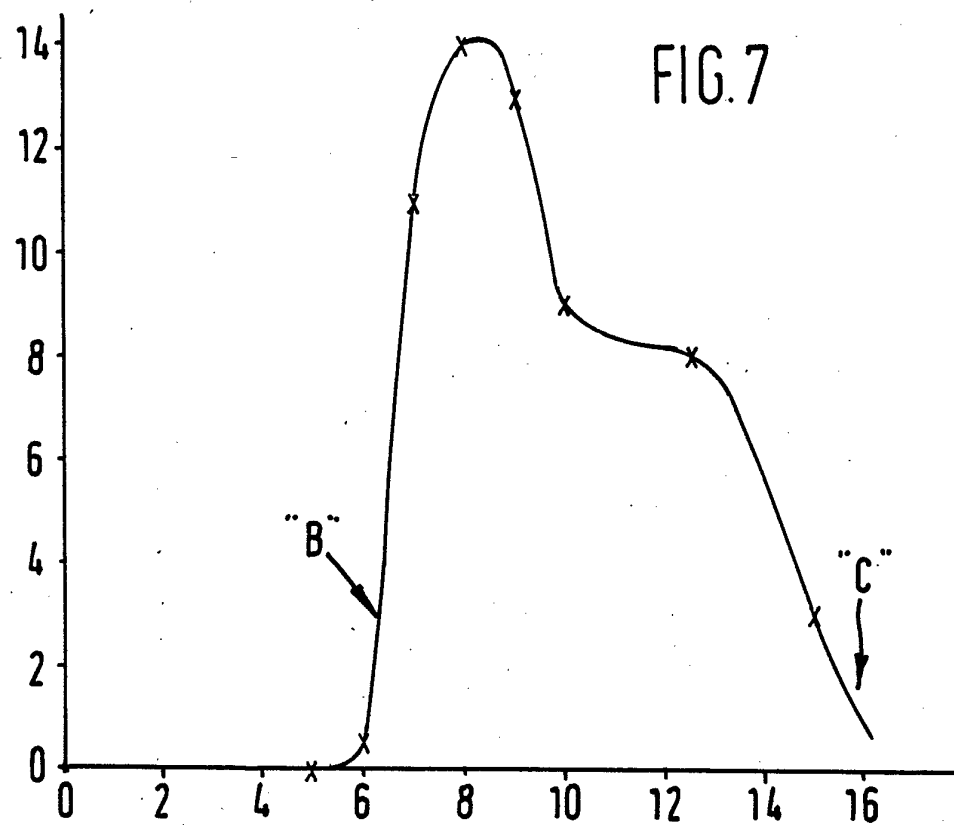
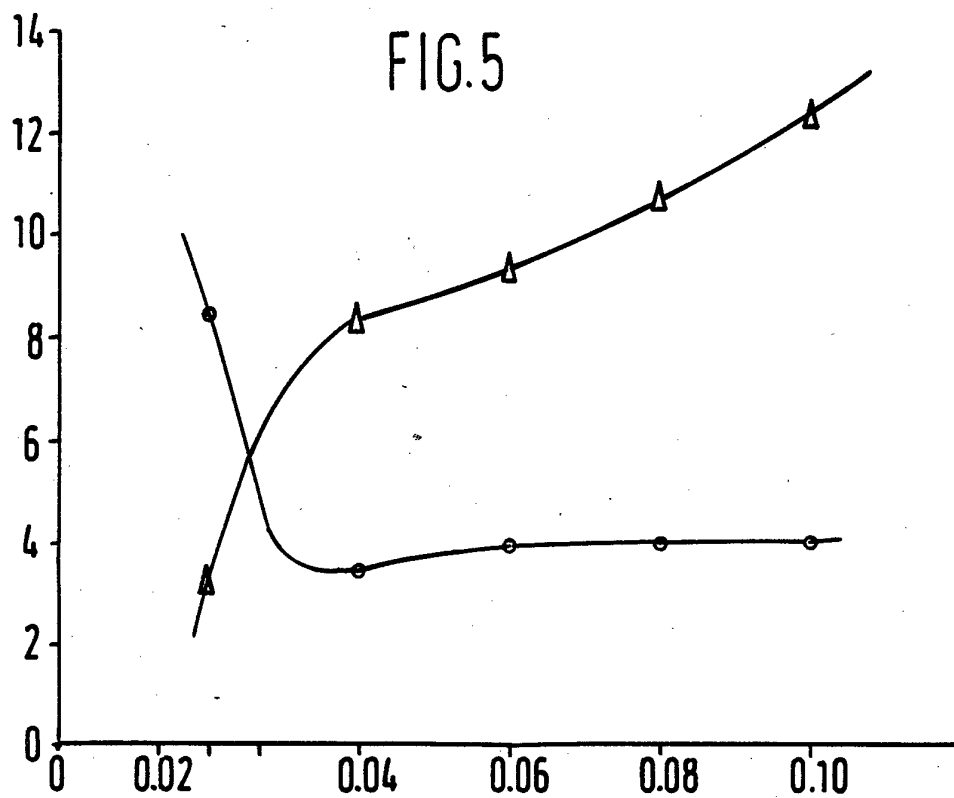
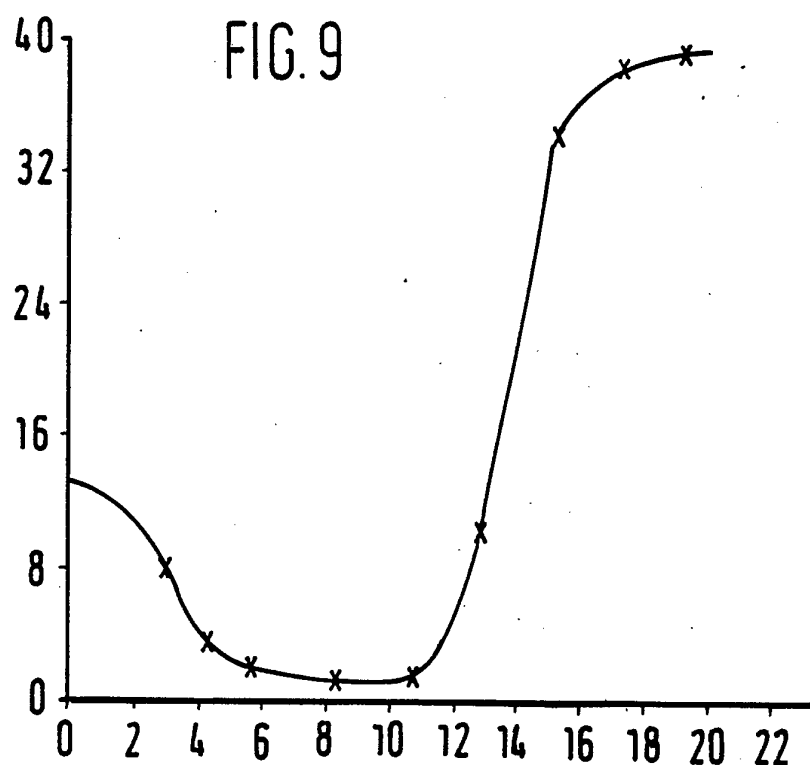
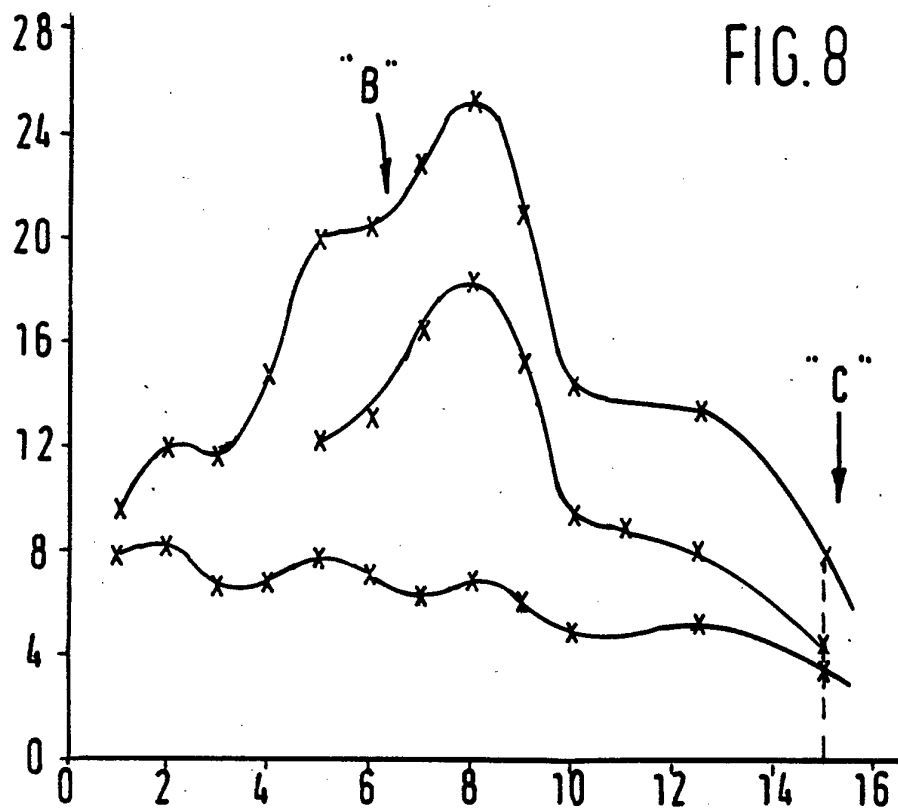


FIG.4

27.0EZ.1984 * 222209









↑
1 μ
↓

FIG.10

X 45,000



FIG.11

X 110,000

11.M. 5*237912