



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 11 D 3/16
C 11 D 3/12
C 11 D 17/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

644 629

②① Gesuchsnummer:	2907/80	⑦③ Inhaber:	The Procter & Gamble Company, Cincinnati/OH (US)
②② Anmeldungsdatum:	12.06.1978	⑦② Erfinder:	Philippe Peltre, Paris (FR) Alain Lafleur, Bretigny-sur-Orger (FR)
③① Priorität(en):	23.06.1977 GB 26323/77	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel
②④ Patent erteilt:	15.08.1984	⑧⑥ Europäische Anmeldung:	EP 78200035.0 (En)
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1984	⑧⑦ Europäische Veröffentlichung:	EP 0 000 216 (En) 10.01.1979

⑤④ **Detergenskomposition.**

⑤⑦ Detergenskompositionen mit regulierter Schaumbildung über einen breiten Bereich von Anwendungs- und Waschtemperatur-Bedingungen, die ein organisches oberflächenaktives Mittel und ein Gemisch von Schaumregulierungskomponenten enthalten. Das Schaumregulierungsmittel ist ein Gemisch aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff in Kombination mit einem Zusatzmaterial, das ein fester Kohlenwasserstoff oder ein Fettsäureester ist, und einem hydrophoben Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel. Die Kompositionen vermögen über den vollständigen Bereich von Waschttemperaturen von Umgebungstemperatur bis zur Siedehitze eine wirksame und gleichmässige Schaumregulierungsaktivität zur Verfügung zu stellen und sind im allgemeinen unabhängig von der Schmutzbeladung, der Wasserhärte und anderen beiläufigen Faktoren, von denen bekannt ist, dass sie die Schaumregulierungsaktivität stören.

PATENTANSPRÜCHE

1. Detergentskomposition mit überlegenem Schaumregulierungsvermögen über einen breiten Bereich von Anwendungsbedingungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 70 Gew.-% eines organischen oberflächenaktiven Mittels und 0,01 bis 5 Gew.-% eines Schaumregulierungssystems aufweist, welch letzteres

A. 99,9 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Schaumregulierungssystem, eines Gemisches, das aus

i. 30 bis 98 Gew.-% eines praktisch wasserunlöslichen, bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssigen Kohlenwasserstoffes; und

ii. 70 bis 2 Gew.-% eines Zusatzmaterials, das aus der Gruppe von

a. einem praktisch wasserunlöslichen festen Kohlenwasserstoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 110 °C;

b. einem Fettsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette, vorausgesetzt, dass die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in dem Ester gleich 16 oder grösser als 16 ist und dass mindestens einer der Kohlenwasserstoffreste in dem Ester 12 oder mehr Kohlenstoffatome hat; und

c. Gemischen davon gewählt ist; besteht; und

B. 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Schaumregulierungssystem, eines hydrophoben Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittels aufweist.

2. Komposition nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem Zusatzmaterial 99,5 bis 90 Gew.-% des Schaumregulierungssystems darstellt.

3. Komposition nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmaterial durch den festen Kohlenwasserstoff dargestellt wird.

4. Komposition nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterial 40 bis 2 Gew.-% und der flüssige Kohlenwasserstoff 60 bis 98 Gew.-% darstellen, wobei beide Prozentsätze in bezug auf das Gemisch aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterial ausgedrückt sind.

5. Komposition nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel 0,5 bis 10 Gew.-% des Schaumregulierungssystems darstellt.

6. Komposition nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmaterial der Fettsäureester ist.

7. Komposition nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Fettsäureester-Zusatzmaterial 70 bis 10 Gew.-% und der flüssige Kohlenwasserstoff 30 bis 90 Gew.-% darstellen, wobei beide Prozentsätze in bezug auf das Gemisch aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem Fettsäureester-Zusatzmaterial ausgedrückt sind.

8. Komposition nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Siliciumdioxid in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Schaumregulierungssystem, vorhanden ist.

9. Komposition nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem 3 bis 50 Gew.-% eines Detergens-Builders aufweist.

10. Komposition nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das organische oberflächenaktive Mittel 3 bis 50 Gew.-% darstellt.

11. Komposition nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmaterial durch ein Gemisch aus dem festen Zusatz-Kohlenwasserstoff und

dem Zusatz-Fettsäureester in einem Gewichtsverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Ester von 1:20 bis 1:1 dargestellt wird.

12. Komposition nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich 3 bis 50 Gew.-% einer Detergens-Peroxybleichkomponente enthält.

13. Komposition nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das organische oberflächenaktive Mittel aus anionaktiven und/oder nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln gewählt ist, die in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% vorhanden sind.

14. Komposition nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Siliciumdioxid einen durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von 5 bis 100 nm hat.

15. Komposition nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusatzmaterial durch ein Gemisch aus dem festen Zusatz-Kohlenwasserstoff und dem Zusatz-Fettsäureester in einem Gewichtsverhältnis von Kohlenwasserstoff zu Fettsäureester im Bereich von 1:2 bis 1:10 dargestellt wird.

16. Komposition nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Fettsäureester-Zusatzmaterial aus der Gruppe gewählt ist, die aus Bienenwachs, Carnaubawachs, Walrat, Stearylacetat, Kokosalkylisobutyrat, Oleylmaleat, Oleyldimaleat, Talgalkylpropionat, Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Saccharosemonostearat, Aethylenglycolmonostearat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonobehenat, Sorbitandistearat, Sorbitandimyristat, Sorbitandibehenat und Sorbitandioleat besteht.

Diese Erfindung bezieht sich auf Detergentskompositionen (d.h. Wasch- und Reinigungsmittel) mit einer erhöhten Schaumregulierungsaktivität über einen breiten Bereich von Verwendungs- und Temperaturbedingungen, die ein oberflächenaktives Mittel und ein Schaumregulierungssystem aufweisen. Das Schaumregulierungssystem enthält einen flüssigen Kohlenwasserstoff, ein Zusatzmaterial, das aus festen Kohlenwasserstoffen, Fettsäureestern und Gemischen davon gewählt ist, sowie ein hydrophobes Siliciumdioxid. Der als Zusatzmaterial dienende feste Kohlenwasserstoff kann durch eine Spezies mit einem Schmelzpunkt im Bereich von ca. 45 bis ca. 60 °C dargestellt werden. Bevorzugte Fettsäureester können Fettsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette sein.

Die wirksame und gleichmässige Steuerung der Schaummenge, die während der Waschoperation gebildet wird, ist ein althergebrachter und wohlbekannter Aspekt der Produktformulierung, dessen zusätzliche Verbesserung erwünscht ist. Eine übermässige Schaumbildung kann die gesamten Textilreinigungs- und Textilverteile, die häufig durch moderne Detergentskompositionen erzielt werden, beeinträchtigen, insbesondere dann, wenn die Waschbehandlung in Trommelwaschmaschinen ausgeführt wird. Zu starkes Schäumen in der Waschmaschine ist unerwünscht, weil es nicht nur die Wirkung der Waschflotte auf die Textilien stört – verringert –, sondern auch restlicher Schaum in der Waschmaschine in den Spülzyklus übertragen werden kann. Dadurch werden nicht nur die Schaummenge beim Spülen und die damit verbundenen Schwierigkeiten der Unterdrückung desselben vermehrt, sondern es kann auch die bei der Spülstufe zugesetzten Wirkstoffe, wie Textilweichmacher, beeinflussen.

Wie zu erwarten ist, ist der Stand der Technik bezüglich der Detergentschaumregelung entsprechend den aufgewandten Anstrengungen sehr zahlreich und mannigfaltig. Alle einzelnen Bestandteile der vorliegenden Detergentskompositionen sind auf dem Detergensgebiet wohlbekannt und haben

für verschiedene Zwecke Anwendung gefunden. Das US-Patent Nr. 3 207 698 von Liebling et al, abgetreten an die Nopco Chemical Company, offenbart eine Komposition und ein Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Systemen, worin ein hydrophobes gefällt Siliciumdioxid mit einem alkalischen pH-Wert mit einem flüssigen Kohlenwasserstoffträger kombiniert wird. Es wird erwähnt, dass die Entschäumungskompositionen sich besonders gut eignen für die Verhinderung und/oder Verminderung der Schaumbildung in wässrigen Systemen, wie in konzentrierten und/oder verdünnten Schwarzlaugesystemen, die während des alkalischen Holzaufschlussverfahrens erzeugt werden, in Latexanstrichfarbensystemen und in sauren Siebwassersystemen des Papierherstellungsverfahrens. Die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 23 35 468 offenbart Detergenskompositionen, worin ein Silicon/Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel in lösbarer Weise in einen in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren, praktisch nicht oberflächenaktiven, für Detergens undurchlässigen Träger einverleibt ist. Die französische Patentschrift Nr. 1 465 407 offenbart Detergenskompositionen mit regulierter Schaumbildung, worin die Regulierungsfunktion durch Verwendung eines Kohlenwasserstoffes mit einem Siedepunkt oberhalb ca. 90 °C in Verbindung mit einer Fettsäure mit 12 bis 31 Kohlenstoffatomen zur Verfügung gestellt wird. Der Kohlenwasserstoff kann durch ein 1:1-Gemisch eines flüssigen Paraffins und eines wachsartigen Paraffins dargestellt werden. Das Schaumregulierungsmittel wird in die Detergenskomposition durch Aufschlännen mit den anderen Bestandteilen und Sprühtrocknen der so erhaltenen Aufschlammung in herkömmlicher Weise einverleibt. Die französische Patentschrift Nr. 1 489 395 bezieht sich auf Detergenskompositionen, bei denen die Schaumbildung durch Verwendung eines Systems geregelt ist, das im wesentlichen eine Fettsäure mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Verbindung mit einem wachsartigen Kohlenwasserstoff mit einem Schmelzpunkt unterhalb 100 °C enthält. Die Kompositionen nach dem französischen Patent Nr. 1 489 395 werden hergestellt, indem man das Schaumregulierungsgemisch separat agglomiert oder indem man die Schaumregulierungsmittel auf das Detergens-Grundpulver sprüht. Die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 25 09 508 offenbart Detergenskompositionen, die durch kombinierte Verwendung eines Systems, das ein mikrokristallines Wachs mit einem Schmelzpunkt von 35 bis 125 °C in Kombination mit einer schaumunterdrückenden Menge eines Silicon-Schaumregulierungsmittels aufweist und in lösbarer Weise in einen in Wasser löslichen oder in Wasser dispergierbaren, praktisch nicht oberflächenaktiven, für Detergens undurchlässigen Träger einverleibt ist, eine wirksame Schaumregelung zur Verfügung stellen.

Trotz der bekannten Mängel könnten die Kompositionen nach dem Stande der Technik bei hohen Kosten eine annehmbare Schaumregulierungsaktivität in handelsüblichen Detergensproduktion zur Verfügung stellen. Jedoch kann die bekannte Detergens-Schaumregelungstechnologie insofern mangelhaft sein, als sie verhältnismässig hohe Mengen (mehr als 3%) der regulierenden Komponente(n) erfordert, welche Mengen die physikalischen Parameter des fertigen Produktes und die Leichtigkeit der Herstellung nachteilig beeinflussen können. Vom Leistungsstandpunkt aus betrachtet, können bekannte Schaumregulierungssysteme die Leistung infolge eines funktionellen Mangels in einem oder mehreren der folgenden Gebiete beeinflussen: verminderte Regulierungsaktivität bei Temperaturen im Bereich von ca. 75 °C bis zur Siedehitze; verminderte Schaumregulierungsaktivität in weichem Wasser; ungenügende Flexibilität gegen Stressbedingungen, einschliesslich niedrigem Verschmutzungsgrad/Verwendung hoher Produktmengen und/oder niedriger Wasserhärte; und keine gleichmässige Regelung über den praktischen Bereich

von Waschtemperaturen, der sich von Umgebungstemperatur bis zur Siedehitze erstreckt. Es besteht daher aus Gründen der Leistung und zusätzlichen Gründen, wie sie oben dargelegt wurden, ein ständiger Wunsch, ein robustes Schaumregulierungssystem zur Verfügung zu stellen, das eine bessere Aktivität über den ganzen Bereich von Waschbedingungen, die bei den Behandlungen auftreten, wie sie beispielsweise von Hausfrauen ausgeführt werden, zur Verfügung zu stellen vermag.

Es ist ein Hauptziel der Erfindung, Detergenskompositionen zur Verfügung zu stellen, die eine wirksame und gleichmässige Schaumregelung über den vollständigen Temperaturbereich von Umgebungstemperatur bis zur Siedehitze haben.

Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, eine Detergenskomposition mit wirksamer und gleichmässiger Schaumregelung während der Waschoperation unter Bedingungen niedriger Wasserhärte zur Verfügung zu stellen.

Es ist noch ein weiteres Ziel der Erfindung, Detergenskompositionen zur Verfügung zu stellen, die eine wirksame und gleichmässige Schaumregelung unter den Bedingungen einer geringen Verschmutzung und der Verwendung einer hohen Produktmenge, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser niedriger Härte, haben.

Die oben dargelegten Ziele und andere Vorteile können nun mit Hilfe der erfindungsgemässen Detergenskompositionen, die im folgenden mehr im einzelnen beschrieben werden, erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Feststellung, dass die Schaumregulierungsaktivität von Detergenskompositionen, die ein organisches oberflächenaktives Mittel enthalten, mit Hilfe eines Mehrkomponenten-Schaumregulierungssystems in wirksamer Weise und gleichmässig geregelt werden kann. Durch Verwendung der vorliegenden Kompositionen kann eine signifikant verbesserte Schaumregelung über einen weiten Bereich von Waschbedingungen erhalten werden.

Diese Kompositionen vermeiden nicht nur die direkten Unbequemlichkeiten der übermässigen Schaumbildung während der Waschoperation, sondern vermögen auch eine bessere Textilreinigung und andere Vorteile für die Textilien zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemässen Kompositionen weisen ein organisches oberflächenaktives Mittel und ein Mehrkomponenten-Schaumregulierungssystem auf. Spezifischer ausgedrückt, weisen die vorliegenden Kompositionen 2 bis 70 Gew.-% eines organischen oberflächenaktiven Mittels und 0,01 bis 5 Gew.-% eines Schaumregulierungssystems auf, das

A. 99,9 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Schaumregulierungssystem, eines Gemischs, das aus

i. 30 bis 98 Gew.-% eines praktisch wasserunlöslichen, bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssigen Kohlenwasserstoffs; und

ii. 70 bis 2 Gew.-% eines Zusatzmaterials besteht, welches letzteres aus der Gruppe von

1. einem praktisch wasserunlöslichen festen Kohlenwasserstoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 110 °C;

2. einem Fettsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette, vorausgesetzt, dass die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in dem Ester gleich 16 oder grösser als 16 ist und dass mindestens einer der Kohlenwasserstoffreste in dem Ester 12 oder mehr Kohlenstoffatome hat; und

3. Gemischen davon; gewählt ist, und

B. 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Schaumbildungssystem, eines hydrophoben Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittels aufweist.

In einem bevorzugten Aspekt dieser Erfindung können

die Detergenskompositionen zusätzlich ca. 3 bis ca. 5 Gew.-% einer Detergens-Builder-Komponente aufweisen.

Die erfindungsgemässen Kompositionen weisen ein organisches oberflächenaktives Mittel und ein Mehrkomponenten-Schaumregulierungssystem auf. Das Schaumregulierungssystem besteht aus einem flüssigen Kohlenwasserstoff, einem Zusatzmaterial, das aus einem festen Kohlenwasserstoff und einem Fettsäureester gewählt ist, und einem hydrophoben Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel. Diese einzelnen Komponenten werden im folgenden mehr im einzelnen beschrieben.

Wenn nichts Gegenteiliges angegeben ist, bedeutet die «Prozent»-Angaben Gewichtsprozente.

Eine erste wesentliche Komponente ist dabei ein organisches oberflächenaktives Mittel, das in einer Menge von 2 bis 70%, vorzugsweise 3 bis ca. 50% verwendet werden kann. Für die vorliegenden Zwecke geeignete organische oberflächenaktive Mittel können durch Wirkstoffe dargestellt werden, von denen bekannt ist, dass sie die Anforderungen für die Verwendung in Detergenskompositionen erfüllen und/oder bereits in Detergenskompositionen verwendet worden sind. Beispielhafte Spezies für die vorliegende Verwendung können aus der Gruppe von anionaktiven, nichtionogenen, ampholytischen, zwitterionischen und kationaktiven oberflächenaktiven Mitteln und Mischungen davon gewählt werden.

Beispiele von geeigneten nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln umfassen:

(1) Die Polyäthylenoxyd-Kondensate von Alkylphenolen. Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer Alkylgruppe, die ca. 6 bis 12 Kohlenstoffatome in einer entweder geradkettigen oder verzweigt-kettigen Konfiguration enthält, mit Äthylenoxyd, wobei das Äthylenoxyd in Mengen gleich 5 bis 25 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkylphenol vorhanden sind.

(2) Die Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit Äthylenoxyd. Die Alkylkette des aliphatischen Alkohols kann entweder unverzweigt oder verzweigt sein und enthält im allgemeinen ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatome. Beispiele von derartigen äthoxylierten Alkoholen umfassen das Kondensationsprodukt von ca. 6 Mol Äthylenoxyd mit 1 Mol Tridecanol, Myristylalkohol, kondensiert mit ca. 10 Mol Äthylenoxyd pro Mol Myristylalkohol, das Kondensationsprodukt von Äthylenoxyd mit Kokosnussfettalkohol, worin der Kokosnussalkohol ein Gemisch von Fettalkoholen mit Alkylketten, variierend von 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, ist und worin das Kondensat ca. 6 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkohol enthält, sowie das Kondensationsprodukt von ca. 9 Mol Äthylenoxyd mit dem oben beschriebenen Kokosnussalkohol.

(3) Die Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd mit dem Produkt, das sich aus der Reaktion von Propylenoxyd und Äthylendiamin ergibt. Das Kondensationsprodukt enthält häufig ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyäthylen und hat ein Molekulargewicht von ca. 5000 bis ca. 11 000.

(4) Oberflächenaktive Aminoxyde, einschliesslich Dimethyldodecylaminoxid, Dimethyltetradecylaminoxid, Äthylmethyltetradecylaminoxid, Cetyltrimethylaminoxid, Dimethylstearylaminoxid, Cetyläthylpropylaminoxid, Diäthyldodecylaminoxid und Diäthyltetradecylaminoxid.

(5) Geeignete Phosphinoxyd-Detergentien umfassen: Dimethyldodecylphosphinoxyd, Dimethyltetradecylphosphinoxyd und Äthylmethyltetradecylphosphinoxyd; geeignete oberflächenaktive Sulfoxyde umfassen Octadecylmethylsulfoxyd, Dodecylmethylsulfoxyd und Tetradecylmethylsulfoxyd.

Beispiele von geeigneten ampholytischen synthetischen Detergentien sind Natrium-3-(dodecylamino)-propionat und Natrium-3-(dodecylamino)-propan-1-sulfonat.

Zwitterionische oberflächenaktive Mittel für die vorliegende Verwendung umfassen 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, wobei die Alkylgruppe von Talgfettalkohol abgeleitet ist; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-tetradecylammonio)-propan-1-sulfonat; und 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Geeignete anionaktive Detergentien umfassen gewöhnliche Alkalimetallseifen von höheren Fettsäuren, die ca. 8 bis ca. 24 Kohlenstoffatome und vorzugsweise ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome enthalten.

Alkylsulfonierte oder -sulfatierte oberflächenaktive Mittel, einschliesslich von Alkylbenzolsulfonaten, in denen die Alkylgruppe ca. 9 bis ca. 20 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigt-kettiger Konfiguration enthält, z.B. diejenige des Typs, der in den US-Patenten Nr. 2 220 099 und 2 477 383 beschrieben sind (besonders wertvoll sind lineare, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, in denen die Alkylgruppen durchschnittlich ca. 11,8 Kohlenstoffatome enthalten und die gewöhnlich als C_{11,8} LAS abgekürzt werden; Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere derartige Äther von höheren Alkoholen, die von Talg und Kokosnussöl abgeleitet sind; Natriumkokosnussölfettsäuremonoglycerinsulfonate und -sulfate.

Für diese Erfahrung sind auch Salze von 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren brauchbar. Typische Beispiele der 2-Acyloxyalkansulfonate sind in dem belgischen Patent Nr. 650 323, erteilt am 9. Juli 1963, dem US-Patent Nr. 2 094 451 von Guenther et al, erteilt am 28. September 1937, und dem US-Patent Nr. 2 086 215 von DeGroote, erteilt am 6. Juli 1937, beschrieben; diese Patente werden durch Hinweis hierin eingeschlossen.

β-Alkyloxyalkansulfonate können ebenfalls verwendet werden. Spezifische Beispiele von β-Alkyloxyalkansulfonaten mit geringer Empfindlichkeit gegen Härte (Calciumionen), die für die vorliegenden Zwecke brauchbar sind, um bessere Reinigungsgrade unter Haushaltwaschbedingungen zur Verfügung zu stellen, umfassen Kalium-β-methoxydecansulfonat, Natrium-2-methoxytridecansulfonat, Kalium-2-äthoxytetradecylsulfonat und Natrium-2-isopropoxyhexadecylsulfonat.

Paraffinsulfonate, die gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 24, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, können ebenfalls verwendet werden.

Andere synthetische anionaktive Detergentien, die für die vorliegenden Zwecke brauchbar sind, sind Alkyläthersulfate. Diese Materialien haben die Formel RO(C₂H₄O)_xSO₃M, worin R Alkyl oder Alkenyl mit ca. 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, x 1 bis 30 ist und M ein wasserlösliches Kation ist.

Geeignete Beispiele von Alkyläthersulfaten sind diejenigen, die ein Gemisch von einzelnen Verbindungen aufweisen, wobei das Gemisch eine durchschnittliche Alkylkettenlänge von ca. 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und einen durchschnittlichen Äthoxyierungsgrad von ca. 1 bis 4 Mol Äthylenoxyd hat. Ein solches Gemisch umfasst auch ca. 0 bis 20 Gew.-% C₁₂₋₁₃-Verbindungen; 60 bis 100 Gew.-% C₁₄₋₁₅₋₁₆-Verbindungen; ca. 0 bis 20 Gew.-% C₁₇₋₁₈₋₁₉-Verbindungen; ca. 3 bis 30 Gew.-% Verbindungen mit einem Äthoxyierungsgrad von 0; ca. 45 bis 90 Gew.-% Verbindungen mit einem Äthoxyierungsgrad von 1 bis 4; ca. 10 bis 25 Gew.-% Verbindungen mit einem Äthoxyierungsgrad von 4 bis 8; und ca. 0,1 bis 15 Gew.-% Verbindungen mit einem Äthoxyierungsgrad von mehr als 8.

α-Olefin-sulfonatgemische, wie sie in der US-Patentschrift

Nr. 3 332 880, erteilt am 25. Juli 1967, die hierin durch Hinweise eingeschlossen wird, beschrieben sind, können ebenfalls verwendet werden.

Kationaktive oberflächenaktive Mittel, einschliesslich $\text{Di}(\text{C}_{12} \text{ bis } \text{C}_{20})$ -alkyl-di- (C_{1-4}) -alkyl-ammoniumhalogeniden und Imidazoliniumderivaten, können ebenfalls in den vorliegenden Kompositionen verwendet werden.

Das vorliegende ternäre Schaumregulierungssystem ist besonders wirksam in Gegenwart von anionaktiven und/oder nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln. Häufig sind diese anionaktiven und/oder nichtionogenen oberflächenaktiven Mittel in den erfindungsgemässen Kompositionen in einer Menge von ca. 5 bis 20% vorhanden.

Eine zweite wesentliche Komponente hierin wird durch ein Schaumregulierungssystem dargestellt, das in einer Menge von 0,01 bis 5% verwendet wird. Das Schaumregulierungssystem enthält einen flüssigen Kohlenwasserstoff; ein Zusatzmaterial, das aus einem festen Kohlenwasserstoff mit einem Schmelzpunkt von 35 bis 110 °C, einem Fettsäureester von ein oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und Mischungen davon gewählt ist; und ein hydrophobes Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel. 99,9 bis 75%, vorzugsweise ca. 99,5 bis ca. 90%, des Schaumregulierungssystems wird durch das Gemisch aus dem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem Zusatzmaterial dargestellt. Der flüssige Kohlenwasserstoff stellt 30 bis 98% des Gemisches aus flüssigem Kohlenwasserstoff/Zusatzmaterial dar, während das Zusatzmaterial 70 bis 2% des Gemisches aus flüssigem Kohlenwasserstoff/Zusatzmaterial darstellt.

Die Kohlenwasserstoffkomponenten, die für die Verwendung bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung geeignet sind, können beliebige aliphatische, alicyclische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit im allgemeinen ca. 12 bis ca. 70 Kohlenstoffatomen sein. Paraffine sind die hierin bevorzugten Kohlenwasserstoffe. Paraffine werden im allgemeinen aus Erdöl nach verschiedenen Verfahren, einschliesslich fraktionierter Destillation, Extraktion mit Lösungsmittel, Cracken, Reformieren oder Polymerisation niederer Olefine oder Diolefine, erhalten. Paraffin kann auch aus Kohle synthetisiert werden, wobei man das Fischer-Tropsch-Verfahren anwendet, oder durch Hydrieren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Paraffine werden vorzugsweise durch Destillation oder Lösungsmittelextraktion der festen Rückstände der Erdöldestillation erhalten.

Der vorliegende, bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssige Kohlenwasserstoff hat normalerweise einen Fließpunkt im Bereich von -40 bis 5 °C und enthält gewöhnlich 12 bis 40 Kohlenstoffatome. Der flüssige Kohlenwasserstoff sollte normalerweise einen Mindestsiedepunkt von nicht weniger als 110 °C (bei Atmosphärendruck) haben. Flüssige Paraffine, vorzugsweise vom naphthenischen oder paraffinischen Typ, die auch als mineralisches Weissöl (mineral white oil) bezeichnet werden, werden bevorzugt.

Der Zusatzmaterial-Kohlenwasserstoff hat einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 110 °C und weist im allgemeinen 12 bis 70 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugte feste Kohlenwasserstoffspezies haben einen Schmelzpunkt von ca. 45 bis 60 °C. Andere hierin bevorzugte feste Kohlenwasserstoffspezies haben einen Schmelzpunkt von 80 bis 95 °C. Bevorzugte Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterialien sind Erdölwachse vom Paraffin- und mikrokristallinen Typ, die aus langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen zusammengesetzt sind. Das Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterial wird vorzugsweise in einer Menge von ca. 40 bis ca. 2% bezogen auf das Gemisch aus flüssigem Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterial, verwendet. Die flüssige

Kohlenwasserstoffkomponente stellt vorzugsweise ca. 60 bis ca. 98% des Gemisches aus flüssigem Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff-Zusatzmaterial dar.

Das Zusatzmaterial wird auch durch einen Fettsäureester von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette und Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette dargestellt, vorausgesetzt, dass die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in dem Ester gleich 16 oder grösser als 16 ist und dass mindestens einer der Kohlenwassers freste, vorzugsweise Alkylreste, in dem Ester 12 oder mehr Kohlenstoffatome hat. Der Fettsäureester wird vorzugsweise in einer Menge von ca. 10 bis 70%, bezogen auf das Gemisch aus flüssigem Kohlenwasserstoff und Fettsäureester-Zusatzmaterial, verwendet. Die flüssige Kohlenwasserstoffkomponente stellt vorzugsweise ca. 30 bis ca. 90% des Gemisches aus flüssigem Kohlenwasserstoff und Fettsäureester-Zusatzmaterial dar.

Das Fettsäureester-Zusatzmaterial kann von natürlichem oder synthetischem Ursprung sein. Beispiele von hierin geeigneten natürlichen Fettsäureestern sind Bienenwachs aus Bienenwaben, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht; Carnaubawachs aus der brasilianischen Palme, das ein gemischter Ester ist, der hauptsächlich $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{COOC}_{32}\text{H}_{65}$ und $\text{C}_{33}\text{H}_{67}\text{COOC}_{34}\text{H}_{69}$ enthält; und Walrat aus dem Pottwal, das hauptsächlich $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ ist.

Der Fettsäureteil des Fettsäureesters kann aus Mono- oder Polycarbonsäuren mit 1 bis ca. 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette erhalten werden. Geeignete Beispiele von Fettsäuren mit einer Carboxylgruppe umfassen Behensäure, Stearinsäure, Oelsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Milchsäure, Glycolsäure und β , β' -Dihydroxyisobuttersäure. Beispiele von geeigneten Polycarbonsäuren sind n-Butylmalonsäure, Isozitronensäure, Zitronensäure, Maleinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure.

Der Fettalkoholrest in dem Fettsäureester kann durch ein- oder mehrwertige Alkohole mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette dargestellt werden. Beispiele von geeigneten Fettalkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, «cocoyl alcohol», Oleylalkohol und Laurylalkohol, Äthylenglycol, Glycerin, Äthanol, Isopropanol, Vinylalkohol, Diglycerin, Xylit, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit oder Sorbitan.

Vorzugsweise haben die Fettsäure- und/oder Fettalkoholgruppen des Fettsäureester-Zusatzmaterials 1 bis 24 Kohlenstoffatome in der Alkylkette.

Hierin bevorzugte Fettsäureester sind Ester von Äthylenglycol, Glycerin und Sorbitan, worin der Fettsäureteil des Esters normalerweise eine Spezies aufweist, die aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure gewählt ist.

Sorbit, hergestellt durch katalytische Hydrierung von Glucose, kann in wohlbekannter Weise der Wasserabspaltung unterworfen werden, um ein Gemisch von 1,4- und 1,5-Sorbitanhydrid und kleinen Mengen Isosorbitiden zu bilden (siehe US-Patent Nr. 2 322 821 von Brown, erteilt am 29. Juni 1943). Dieses Gemisch von Sorbitanhydriden wird kollektiv als Sorbitan bezeichnet. Das Sorbitangemisch enthält auch etwas freien, nicht cyclisierten Sorbit.

Hierin brauchbare Sorbitanester können durch Veresterung des «Sorbitan»-Gemisches mit einer Fettsäureacylgruppe nach Standardverfahren, z.B. durch Umsetzung mit einem Fettsäurehalogenid oder einer Fettsäure, hergestellt werden. Die Veresterungsreaktion kann an beliebigen der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen eintreten, und es können verschiedene Monoester, Diester usw. hergestellt wer-

den. Tatsächlich ergeben sich bei derartigen Reaktionen fast immer Gemische von Monoestern, Diestern, Triestern usw. Veresterte Hydroxylgruppen können sich natürlich entweder in endständigen oder in inneren Stellungen des Sorbitanmoleküls befinden.

Es ist auch einzusehen, dass die hierin verwendeten Sorbitanester bis zu ca. 15 Gew.-% Ester von C₂₀ bis C₂₆- und höheren Fettsäuren sowie untergeordnete Mengen C₈- und niedrigerer Fettsäuren enthalten können. Das Vorhandensein oder die Abwesenheit derartiger Verunreinigungen hat für die vorliegende Erfindung keine Folgen.

Die Glycerinester werden ebenfalls stark bevorzugt. Dies sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und den Fettsäuren des oben definierten Typs.

Spezifische Beispiele von Fettalkoholestern für die vorliegende Verwendung umfassen Stearylacetat, Palmyldilactat, «cocoyl isobutyrate», Oleylmaleat, Oleyldimaleat und «tallowyl propionate». Für die vorliegende Erfindung nützliche Fettsäureester umfassen Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Saccharosemonostearat, Glycerinmonostearat, Äthylenglycolmonostearat und Sorbitanester. Geeignete Sorbitanester umfassen Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonobehenat, Sorbitanmonooleat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat und auch gemischte Talgalkylsorbitan-mono- und -di-ester. Glycerinester werden gleichfalls in der vorliegenden Komposition stark bevorzugt. Dies sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und den Fettsäuren der oben beschriebenen Klasse. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind spezifische Beispiele dieser bevorzugten Glycerinester.

Die Fettsäureester in dem vorliegenden Schaumregulierungssystem müssen eine Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, die gleich 16 oder grösser als 16 ist; normalerweise enthalten geeignete Fettsäureester mindestens einen Alkylrest mit 12 oder mehr Kohlenstoffatomen.

Das Zusatzmaterial kann auch durch ein Gemisch aus dem festen Zusatz-Kohlenwasserstoff und dem Zusatz-Fettsäureester dargestellt werden. Derartige Zusatzmaterialgemische enthalten vorzugsweise den Zusatz-Kohlenwasserstoff zu dem Zusatz-Fettsäureester in einem Gewichtsverhältnis Kohlenwasserstoff:Ester von 1:20 bis 1:1, bevorzugter 1:2 bis 1:10.

Eine andere wesentliche Komponente hierin ist ein hydrophobes Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel, das in einer Menge von 0,1 bis ca. 25%, vorzugsweise 0,5 bis ca. 10%, bezogen auf das Schaumregulierungssystem, d.h. das System, das den flüssigen Kohlenwasserstoff, das Zusatzmaterial und das Siliciumdioxid enthält, verwendet wird.

Für die vorliegenden Zwecke geeignete Siliciumdioxid-Schaumregulierungsmittel sind mikrofeine, hydrophobe, teilchenförmige Siliciumdioxide. Diese Siliciumdioxide haben gewöhnlich einen durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von ca. 5 Millimikron (m μ) bis ca. 100 m μ , vorzugsweise 10 bis 30 m μ . Die Primärpartikel können Aggregate – häufig als Sekundärpartikel bezeichnet – bilden, die häufig einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser im Bereich von ca. 0,3 bis ca. 3 μ haben. Geeignete Siliciumdioxidkomponenten können zusätzlich durch eine spezifische Oberfläche von ca. 50 bis ca. 400 m²/g, vorzugsweise 100 bis 200 m²/g, charakterisiert sein. Die spezifische Oberfläche kann mit Hilfe des N₂-Adsorptionsverfahrens bestimmt werden. Die hierin bevorzugte Siliciumdioxidkomponente kann zusätzlich dadurch definiert sein, dass sie einen pH im Bereich von 8 bis 12 hat, um somit mit der gewöhnlich alkalischen Waschlösung besser verträglich zu sein. Für die vorliegenden Zwecke werden im allgemeinen gefällte hydrophobe mikrofeine Silicium-

dioxyde bevorzugt, wobei bevorzugte Spezies im Handel unter den Handelsnamen QUSO WR8 und QUSO WR50 von der Philadelphia QUARZ Company erhältlich sind. Zusätzliche Beispiele von hierin geeigneten Siliciumdioxiden können pyrogene Siliciumdioxide und Aerogel- sowie Xerogel-Siliciumdioxide umfassen, vorausgesetzt, dass ihre allgemeinen physikalischen Eigenschaften wie oben dargelegt sind. Das Siliciumdioxid kann durch eine der wohlbekannten Behandlungen hydrophob gemacht werden, wie sie z.B. in dem US-Patent Nr. 3 207 698 oder der britischen Patentanmeldung Nr. 10 734/74 vom 11. März 1974 offenbart sind.

Die Siliciumdioxidkomponente kann als solche oder in Verbindung mit anderen Verbindungen, wie Siliconen, verwendet werden. Geeignete Siliciumdioxid-Silicon-Gemische sind im Handel von der DOW CORNING Comp. erhältlich. Das Siliciumdioxid kann physikalisch oder chemisch an einen Teil oder die Gesamtheit des fließfähigen Silicons gebunden sein. In solchen Siliciumdioxid-Silicon-Gemischen stellt das Siliciumdioxid häufig bis zu ca. 50%, vorzugsweise 5 bis 20%, des Gemisches aus Siliciumdioxid und Silicon dar.

Die erfindungsgemäße Detergengkombination enthält häufig als fakultativen Bestandteil einen Detergensbuilder in einer Menge von ca. 3 bis ca. 50%. Hierin brauchbare Builder umfassen beliebige der herkömmlichen anorganischen und organischen wasserlöslichen Buildersalze sowie verschiedene in Wasser unlösliche und sogenannte «seeded» Builder.

Hierin brauchbare Waschkraft-Buildersalze können den mehrwertigen anorganischen und dem mehrwertigen organischen Typ angehören oder Gemische davon sein. Nicht einschränkende Beispiele von geeigneten wasserlöslichen, anorganischen alkalischen Waschkraft-Buildersalzen umfassen die Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -tripolyphosphate, -bicarbonate, -silicate und -sulfate. Spezifische Beispiele derartiger Salze umfassen Natrium- und Kalium-tetraborat, -bicarbonat, -carbonat, -tripolyphosphat, -pyrophosphat und -hexametaphosphat.

Beispiele von geeigneten organischen alkalischen Waschkraft-Buildersalzen sind (1) wasserlösliche Aminopolyacetate, z.B. Natrium- und Kalium-äthylendiamintetraacetat, -nitrilotriacetat und -N-(2-hydroxyäthyl)-nitrilotriacetat; (2) wasserlösliche Salze der Phytinsäure, z.B. Natrium- und Kaliumphytat; (3) wasserlösliche Polyphosphonate, einschliesslich der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Äthan-1,1-dihydroxy-1,1-diphosphonsäure; der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Methylendiphosphonsäure und dergleichen.

Zusätzliche organische Buildersalze, die hierin brauchbar sind, umfassen die im US-Patent Nr. 2 264 103 beschriebenen Polycarboxylatmaterialien, einschliesslich der wasserlöslichen Alkalimetallsalze von Mellitsäure. Die wasserlöslichen Salze von Polycarboxylat-Polymeren und -Copolymeren, wie sie im US-Patent Nr. 3 308 067, das hierin durch Hinweis eingeschlossen wird, beschrieben sind, sind hierin auch brauchbar.

Es versteht sich, dass die Alkalimetallsalze der vorstehenden anorganischen und organischen Buildersalze mit mehrwertigen Anionen zwar vom wirtschaftlichen Standpunkt aus für die vorliegende Verwendung bevorzugt werden, dass aber auch die Ammonium-, Alkanolammonium- (z.B. Triäthanolammonium-, Diäthanolammonium- und Monoäthanolammonium-) sowie andere wasserlösliche Salze beliebiger der vorstehenden Builderanionen verwendet werden können.

Gemische von organischen und/oder anorganischen Buildern können hierin verwendet werden. Ein derartiges Gemisch von Buildern ist im kanadischen Patent Nr. 755 038 offenbart, z.B. ein ternäres Gemisch von Natriumtripolyphosphat, Trinatriumnitrilotriacetat und Trinatriumäthan-1,1-dihydroxy-1,1-diphosphonat.

Eine weitere Klasse von Buildersalzen ist der wasserlösliche Alumosilicattyp, der durch Kationenaustausch funktioniert, um mehrwertige mineralische Härte und Schwermetallionen aus Lösung zu entfernen. Ein bevorzugter Builder dieses Typs hat die Formulierung $\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot x \text{H}_2\text{O}$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 sind, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis ca. 0,5 liegt und x eine ganze Zahl von ca. 15 bis ca. 264 ist. Kompositionen, die Buildersalze dieses Typs enthalten, bilden den Gegenstand der britischen Patentschrift Nr. 1 429 143, veröffentlicht am 24. März 1976, der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 24 33 485, offengelegt am 6. Februar 1975, und der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 25 25 778, offengelegt am 2. Januar 1976, deren Offenbarungen hierin durch Hinweis eingeschlossen werden.

Ein anderer Typ von Waschkraft-Buildermaterial, der für die vorliegende Erfindung nützlich ist, umfasst ein wasserlösliches Material, das mit den Kationen der Wasserhärte ein wasserunlösliches Reaktionsprodukt zu bilden vermag, vorzugsweise in Kombination mit einem Kristallisationskeim, der Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt zur Verfügung zu stellen vermag. Spezifische Beispiele von Materialien, die das wasserunlösliche Reaktionsprodukt zu bilden vermögen, umfassen die wasserlöslichen Salze von Carbonaten, Bicarbonaten, Sesquicarbonaten, Silicaten, Aluminaten und Oxalaten. Die Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumsalze, der vorstehenden Materialien werden aus Gründen der Bequemlichkeit und Wirtschaftlichkeit bevorzugt. Bevorzugte Kristallisationskeimmaterialien sind Calciumcarbonat, Calciumoxyd und Calciumhydroxyd. Derartige «seeded builder»-Kompositionen sind vollständig offenbart in der britischen Patentschrift Nr. 1 424 406, die hierin durch Hinweis eingeschlossen wird.

Nichtgeimpfte Fällungsbuildersysteme, die Pyrophosphate oder Gemische davon mit Orthophosphaten verwenden, sind hierin ebenfalls brauchbar. Fällende Pyrophosphat- und Ortho-Pyrophosphat-Buildersysteme sind in den deutschen Offenlegungsschriften Nr. 25 42 704 und 26 05 052, offengelegt am 15. April bzw. 16. August 1976, und in der britischen Patentanmeldung Nr. 76-33 786, angemeldet am 13. August 1976, die hierin durch Hinweis spezifisch eingeschlossen werden, offenbart.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Komponenten können die erfindungsgemässen Kompositionen eine Reihe von ergänzenden Komponenten enthalten, um die von der Kombination der wesentlichen Komponenten ableitbaren Leistungsvorteile zu perfektionieren und komplementieren. Diese zusätzliche Komponenten umfassen Aufheller, Farbstoffe, Parfüms, Bakterizide, Verarbeitungshilfsmittel, Antioxydantien, Korrosionsinhibitoren, Enzyme usw..

Es kann erwünscht sein, ein Copolymer aus (1) einer Vinylverbindung der allgemeinen Formel $\text{RCH}=\text{CHR}$, worin ein R ein Wasserstoffatom und das andere R einen Alkylrest, der 1 bis ca. 4 Kohlenstoffatome enthält, darstellt; und (2) Maleinsäureanhydrid zuzusetzen. Dieser copolymere Vinylbestandteil wird normalerweise in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 6%, vorzugsweise von 0,25 bis 4% verwendet. Spezifische Beispiele dieser copolymeren Bestandteile umfassen eine wasserlösliche Säure, ein Alkalimetallsalz dieser Säure, einen Ester oder ein C_{1-2} -Alkyl- oder -Alkylolamid eines Maleinsäureanhydrid-Vinyl- C_{1-4} -alkyläther-Copolymeren. Die spezifische Viskosität beispielsweise des Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und Vinyl- C_{1-4} -alkyläther, vorzugsweise -methyläther, für die vorliegende Verwendung variiert normalerweise zwischen 0,1 und 6, am bevorzugtesten zwischen 0,2 und 5,0. Das (molekulare) Monomerenverhältnis (Maleinsäure : Vinylalkyläther) ist vorzugsweise im Bereich von 2:1 bis 1:2. Die spezifische Viskosität ist definiert, indem man

die Viskosität der Lösung von 1 g des Anhydridcopolymeren in 100 ml Methyläthylketon bei 25 °C in einem CANNON-FENSKE-Viskositätsmessgerät Serie 100 misst. Die copolymerere Komponente kann als Aufschlammungs-Verarbeitungshilfsmittel dienen, um so ein Detergensprodukt mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, einschliesslich Fließfähigkeit, zu erhalten.

Ein weiterer fakultativer Bestandteil ist ein Gemisch aus alkoxylierten Mono- und Diestern von Phosphorsäure. Dieses Gemisch, das normalerweise in einer Menge von 0,5 bis 20%, bezogen auf die Summe der oberflächenaktiven Mittel, verwendet wird, ist besonders nützlich in Detergenskompositionen, die zum Teil oder ausschliesslich nichtionogene oberflächenaktive Mittel enthalten. Diese Phosphorsäureester werden vorzugsweise durch alkoxylierte Fettalkohole mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 2 bis 15 Mol Äthylenoxyd oder Propylenoxyd dargestellt. Das Gewichtsverhältnis von Monophosphorsäureestern zu Diphosphorsäureestern liegt gewöhnlich im Bereich von 6:1 bis 3:1, vorzugsweise 4:1.

Es kann erwünscht sein, insbesondere wenn nichtionogene oberflächenaktive Mittel durch Aufschäumen und anschliessendes Sprühtrocknen einverleibt werden, in den Seifenmischer 0,01 bis 10%, bezogen auf das nichtionogene oberflächenaktive Mittel, eines Antioxydans zuzusetzen. Geeignete Beispiele von Antioxydansmaterialien sind in der deutschen Auslegungsschrift Nr. 1 617 209 offenbart.

Ein bevorzugtes Antioxydansmaterial ist 4,4'-Thiobis-(6-tert.-butyl-m-cresol).

Die Detergenskomposition kann zusätzlich einen enzymatischen Bestandteil enthalten. Proteasen, Amylasen und Lipasen können in einer Menge von 0,001 bis ca. 5% zugesetzt werden, um die Reinigungsaktivität der vorliegenden bleichenden Detergenskompositionen zu erhöhen und zu unterstützen. Bevorzugte proteolytische Enzyme sind in der belgischen Patentschrift Nr. 775 854 von EYMERY et al, erteilt am 26. Mai 1972, offenbart.

Die körnigen Kompositionen gemäss der Erfindung können vorteilhaft auch eine Peroxybleichkomponente in einer Menge von ca. 3 bis 50%, vorzugsweise ca. 8 bis ca. 35%, enthalten. Beispiele von hierin geeigneten Peroxybleichkomponenten umfassen Perborate, Persulfate, Persilicate, Perphosphate, Percarbonate und allgemeiner alle anorganischen und organischen Peroxybleichmittel, von denen bekannt ist, dass sie für die Verwendung in den vorliegenden Kompositionen geeignet sind. Organische Sauerstoffbleichaktivatoren können ebenfalls vorteilhaft in Sauerstoffbleichdetergenskompositionen verwendet werden. Beispiele derartiger Aktivatoren umfassen Phthalsäureanhydrid, Tetraacetyläthylendiamin, Tetraacetylmethylendiamin und Tetraacetylglycouril. Diese Aktivatoren erzeugen in der Waschlösung organische Peroxysäuren, die ein verbessertes Bleichverhalten bei niedriger Temperatur haben. Aktivatoren dieses Typs werden normalerweise mit Natriumperborat in Mengen von ca. 0,5 bis 15%, vorzugsweise 3 bis 7%, verwendet.

Das erfindungsgemässe Mehrkomponenten-Schaumregulierungsgemisch kann nach allen herkömmlichen Methoden, von denen bekannt ist, dass sie für diesen Zweck befriedigend sind, zu den zusätzlichen Detergensbestandteilen zugesetzt werden. Zum Beispiel können beide dieser Materialien in die Aufschlammung einverleibt und anschliessend zu einer körnigen Komposition sprühtrocknet werden, oder sie können getrennt zu den anderen Bestandteilen der Detergenskomposition, die getrennt granuliert worden sind, zugesetzt werden. Bei einem bevorzugten Herstellungsaspekt wird eine Schmelze des erfindungsgemässen Mehrkomponenten-Schaumregulierungssystems auf das Detergensgrundpulver-Granulat oder das einzeln hergestellte Detergensgranulat gesprüht. Dies bedeutet, dass das Siliciumdioxid-Schaumregu-

lierungsmittel mit einer Schmelze, die das Zusatzmaterial und die flüssigen Kohlenwasserstoffe gemäss der Erfindung enthält, vorgemischt wird. Es ist auch möglich, die Komponenten des Schaumregulierungssystems einzeln mit einer oder mehreren einzelnen Komponenten des Detergenssystems zu agglomerieren und dann das Agglomerat, das das Schaumregulierungsmittel enthält, mit dem Detergensgrundpulver zu mischen.

Beispiele

Ein körniges Detergensgrundpulver mit der im folgenden aufgeführten Zusammensetzung wurde durch herkömmliche Sprühtrocknung einer Aufschlämmung der einzelnen Bestandteile hergestellt.

Bestandteile	Gew.-Teile
Lineares Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	9,0
Kondensationsprodukt von 1 Mol Talgalkohol und 11 Mol Äthylenoxyd	0,5
Natriumtripolyphosphat	35

Schaumreguliersystem (in Gew.-Teilen)

Beispiel	Flüssiger Kohlenwasserstoff		Zusatzmaterial		Siliciumdioxid	
I	Paraffinöl ②	0,8	Paraffinwachs Smp.: 52–54 °C	0,125	Siliciumdioxid (QUSO WR 82) ③ 0,07	
II	do.	0,8	do.	0,125	Voragglomeriertes Siliciumdioxid ③	0,01
III	do.	1,0	do.	0,156	do.	0,01
IV	do.	0,8		0,125	do.	0,003
V	do.	0,8	Glycerinmonostearat	1,0	do.	0,003
VI	do.	0,8	Mikrokristallines Wachs Smp.: 85 °C	0,025	do.	0,01
VII	do.	0,8	Paraffinwachs Smp.: 52–54 °C	0,125	Siliciumdioxid (QUSO WR 82)	0,003
			Glycerinmonostearat	0,25		
Vergleich (a)	–	–	Mikrokristallines Wachs Smp.: 85 °C	0,025	Voragglomeriertes Siliciumdioxid	0,01
(b)	–	–	Mikrokristallines Wachs Smp.: 85 °C	0,3	Voragglomeriertes Siliciumdioxid	0,01
(c)	Paraffinöl	0,8	–	–	Voragglomeriertes Siliciumdioxid	0,01
(d)	–	–	Paraffinwachs Smp.: 50 °C	0,125	Voragglomeriertes Siliciumdioxid	0,01
(e)	–	–	Glycerinmonostearat	1,0	Voragglomeriertes Siliciumdioxid	0,00

① Mikrofeines gefälltes hydrophobes Siliciumdioxid, geliefert von der Philadelphia QUARTZ Co.

② Geliefert von MERCK (Deutschland), Ref : 7162

③ Voragglomeriertes Gemisch von Silicon/Siliciumdioxid und Natriumtripolyphosphat

Die erfindungsgemässen Kompositionen I bis VII wiesen unter verschiedenen Anwendungsbedingungen, einschliesslich von Temperaturen von Umgebungstemperatur bis zur Siedehitze und unter Bedingungen der geringen Verschmutzung/hohen Verwendungsmenge des Produktes, eine ausgezeichnete Schaumregelung auf, während die Vergleichskom-

Natriumsilicat-Feststoffe ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2$)	6
Carboxymethylcellulose	1
Natriumsulfat	16
Feuchtigkeit	7

5

Eine Reihe von gegen Sprühtrocknen empfindlichen Bestandteilen wurde durch Trockenmischen zu dem obigen Grundpulver zugesetzt, nämlich:

10 Perborat-tetrahydrat	25
Enzym	0,4
Untergeordnete Bestandteile, einschliesslich Parfüm	2,5

15 Das weiter unten definierte Schaumregulierungsgemisch wurde zu dem obigen, ein Sauerstoffbleichmittel enthaltenden Detergens gegeben. Die Mengen der Schaumregulierungskomponenten definieren die Menge jeder einzelnen Spezies, die zu 100 Teilen der Sauerstoffbleichmittel enthaltenden Detergenskomposition zuzusetzen ist.

20

positionen keine wirksame Regelung über den gleichen breiten Bereich von Bedingungen ergaben.

65 Im wesentlichen ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Menge des voragglomerierten Siliciumdioxids in Beispiel I (in Gewichtsteilen) 0,07 auf 0,003; 0,03; bzw. 0,1 variierte.

Im wesentlichen vergleichbare Ergebnisse können auch erhalten werden, wenn man das Glycerinmonostearat von Beispiel VII durch eine äquivalente Menge eines Zusatzmaterials ersetzt, das aus Bienenwachs, Carnaubawachs, Walrat, Stearylacetat, Palmityldilactat, «cocoyl isobutyrate», Oleyl-maleat, Oleyldimaleat, «tallowylpropionate», Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Saccharosemonostearat,

Äthylenglycolmonostearat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonobehenat, Sorbitandistearat, Sorbitandimyristat, Sorbitandibehenat und Sorbitandioleat gewählt ist.

In herkömmlicher Weise werden Detergenskompositionen hergestellt, die folgende Bestandteile enthalten.

Bestandteile	Zusammensetzung in Gew.-Teilen			
	Beispiele			
	VIII	IX	X	XI
Lineares Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	6	5	8	15
Kondensat von C ₁₄₋₁₅ -Alkoholmischung, Molverhältnis C ₁₄ :C ₁₅ = 1:1, mit 9 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkohol	3	8	—	15
Kondensat von C ₁₄₋₁₅ -Alkoholmischung, Molverhältnis C ₁₄ :C ₁₅ = 1:1, mit 3 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkohol	—	3	4	—
Natriumperborat·4 H ₂ O	20	25	20	10
Kondensat von 1 Mol Talgalkohol und 11 Mol Äthylenoxyd	—	—	3	—
Enzym	0,4	0,4	h0,8	0,5
Natriumtripolyphosphat	30	10	20	—
Wasserunlöslicher Alumosilicat-Builder (4)	—	20	10	20
Copolymer von Maleinsäureanhydrid und Vinylmethyläther, Monomerenverhältnis 1:1; spezifische Viskosität bei 25 °C 0,6 bis 6,0	—	1,0	1,0	1,5
Natriumsulfat	20	20	20	26
Paraffinöl	1,2	0,4	0,4	2
Paraffin, Smp. 50 bis 55 °C	0,18	0,06	0,04	0,1
Siliciumdioxid, mikrofein, hydrophob	0,01	0,03	0,10	0,03
Glycerinmonostearat	—	0,3	0,2	—
Untergeordnete Bestandteile und Feuchtigkeit	Rest bis 100			

(4) ZEOLITE A der Formel Na₁₂(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂ · 27 H₂O mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 2,2 Mikron.

Bestandteile	Beispiele		
	XII	XIII	XIV
Lineares Dodecylbenzolsulfonsäure-Natriumsalz	1	1	10
Kondensat von verzweigtem (72%) Fettalkohol mit 16 bis 19 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 11 Mol Äthylenoxyd	6	—	10
Kondensat von verzweigtem (60%) Fettalkohol mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 4 Mol Äthylenoxyd	8	9	—
Kondensat von C ₁₄₋₁₅ -Alkoholmischung, Molverhältnis C ₁₄ :C ₁₅ = 1:1, mit 7 Mol Äthylenoxyd pro Mol Alkohol	—	10	—
Natriumperborat·4H ₂ O	20	10	30
Proteolytisches Enzym	1	1	—
Natriumtripolyphosphat	—	h6	10
Natriumpyrophosphat	20	—	—
Natriumorthophosphat	—	12	—
Wasserunlöslicher Alumosilicat-Builder (5)	20	15	10
Natriumsulfat	10	20	15
Paraffinöl	1,0	0,5	1,5
Paraffin Smp.:52–54°C	0,1	—	0,2
Smp.:85 °C	—	0,02	—
Glycerinmonostearat	0,4	0,25	0,4
Hydrophobes Siliciumdioxid	0,03	0,01	0,02
Untergeordnete Bestandteile und Feuchtigkeit	-Rest	bis	100-

(5) ZEOLITE A der Formel, die oben unter (4) angegeben ist, und mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1,8 Mikron.