(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 490 912 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.09.94**

(51) Int. Cl.5: **C11D 3/12**

(21) Anmeldenummer: **90912599.9**

(22) Anmeldetag: **29.08.90**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP90/01435

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/03541 (21.03.91 91/07)

(54) **ZEOLITHHALTIGES FLÜSSIGWASCHMITTEL.**

(30) Priorität: **06.09.89 DE 3929591**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.06.92 Patentblatt 92/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 038 591
EP-A- 0 075 976
EP-A- 0 086 614
DE-A- 3 139 858

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: **BEAUJEAN, Hans, Josef**
Noldeweg 30
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **BODE, Jens**
Adlerstrasse 10
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)
Erfinder: **PAASCH, Stefan**
Lindener Strasse 9 H
D-3344 Wolfenbüttel (DE)
Erfinder: **SCHWADTKE, Karl**
Taubenweg 25
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **SMULDERS, Eduard**
Menzelweg 15
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **SUNG, Eric**
Lortzingweg 6
D-4019 Monheim (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 490 912 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein phosphatfreies, wäßriges Flüssigwaschmittel, das Zeolith als Buildersubstanz enthält, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Flüssige Waschmittel, die Buildersubstanzen enthalten, sind in großer Zahl bekannt. In diesen wäßrigen Konzentraten sind auch an sich wasserlösliche Buildersubstanzen wie z.B. Natriumtripolyphosphat teilweise ungelöst und liegen als feine Teilchen vor. Aus Gründen der Anwendungssicherheit müssen solche Flüssigwaschmittel als stabilisierte homogene Suspensionen formuliert sein. Ersetzt man das Tripolyphosphat durch Zeolith NaA, dann ist auch für diese unlösliche und feinteilige Komponente das Problem der Suspensionsstabilisierung zu lösen. Dazu schlägt die deutsche Patentanmeldung 36 05 978 vor, die Zeolithteilchen in einer nicht-wäßrigen Flüssigkeit (flüssiges Niotensid) zu suspendieren und durch Zugabe des Aluminiumsalzes einer höheren aliphatischen Carbonsäure (Aluminiumtristearat) die Stabilität der Suspension zu erhöhen. Aus der deutschen Patentanmeldung 36 25 189 sind nicht-wäßrige flüssige Grobwaschmittel bekannt, die 25 - 45 Gew.-% eines oder mehrerer flüssiger Niotenside, 10 - 20 Gew.-% Salze der Nitrilotriessigsäure, 10 - 25 Gew.-% Zeolith sowie ein Antigeliermittel, beispielsweise ein mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetztes nichtionisches Tensid oder einen Alkylenglykolmonoalkylether, sowie Aluminiumtristearat als Stabilisierungsmittel enthalten.

Die europäische Patentanmeldung EP 038 591 beschreibt Naschmittel, die 1 - 20 Gew.-% synthetisches Tensid, 5 - 50 Gew.-% eines wasserunlöslichen Builders, der ein Zeolith und/oder ein amorphes Alumosilikat sein kann, und 5 - 60 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes einer ungesättigten Fettsäure enthalten. Der Anteil an Salzen gesättigter Fettsäuren muß in den dort beschriebenen Mitteln so niedrig wie möglich gehalten werden und übersteigt vorzugsweise nicht die Hälfte der Menge an vorhandener ungesättiger Seife.

Die US-amerikanische Patentschrift 4 018 720 beschreibt wäßrige Flüssigwaschmittel, die 7 - 25 Gew.-% einer Mischung aus Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten und Alkylbenzolsulfonaten, 6 - 25 Gew.-% einer Phosphatbuildersubstanz, 3 - 20 Gew.-% eines Alkalimetallsulfates als Stabilisator und ggf. 1 - 10 Gew.-% eines Aluminosilikates als Co-Builder enthalten. Die alleinige Verwendung von Alkylbenzolsulfonat als Aniontensid führt ebenso zu physikalisch instabilen Zusammensetzungen wie die Zugabe von Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Glykolen.

Aus der kanadischen Patentanmeldung 1 202 857 sind stabile wäßrige Flüssigwaschmittel bekannt, die 13 - 38 Gew.-% Zeolith, 5 - 40 Gew.-% ungesättigte C_{16}-C_{22}-Fettsäureseife, 7 - 20 Gew.-% Tenside wie alkoxylierte nichtionische Tenside und Aminoxide, 5 - 15 Gew.-% wasserlösliche Buildersubstanzen wie Polycarboxylate und Pyrophosphat und 30 - 70 Gew.-% Wasser enthalten. In den Mitteln können zusätzlich auch amphotere und weitere anionische Tenside, zu denen auch gesättigte Seifen zählen, zugegen sein.

Die europäische Patentanmeldung 75 976 beschreibt alkalische wäßrige Flüssigwaschmittel, die 7 - 30 Gew.-% Zeolith, 5 - 40 Gew.-% einer ungesättigten C_{16}-C_{22}-Fettsäureseife, 1 - 30 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, 5 - 15 Gew.-% eines wasserlöslichen Polycarboxylats und 20 - 82 Gew.-% Wasser enthalten, die aber frei sind von synthetischen Aniontensiden, die sonst die in dieser stabilen flüssigen Mischung vorhandenen Parfümester destabilisieren.

In der europäischen Patentanmeldung 86 614 werden wäßrige Flüssigwaschmittel beschrieben, die anionische und ggf. und/oder nichtionische, kationische und amphotere Tenside, wasserunlösliche, suspendierte und ggf. wasserlösliche Buildersubstanzen sowie weitere Elektrolyte enthalten, wobei Natriumsulfat nicht in Mengen oberhalb 3 Gew.-% enthalten sein darf. Vorzugsweise wird aus Gründen der Stabilität als Buildersubstanz Tripolyphosphat oder Mischungen aus Tripolyphosphat und anderen Buildersubstanzen eingesetzt. Während phosphathaltige Suspensionen teilweise auch nach 12 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur keine Sedimentationserscheinungen aufwiesen, waren phosphatfreie Mittel, die als Buildersubstanzen 13,4 Gew.-% Zeolith und 8,9 Gew.-% Silikat bzw. 13,6 Gew.-% Zeolith und 9,0 Gew.-% Silikat enthielten, einen Monat bei Raumtemperatur lagerstabil.

Aus der europäischen Patentanmeldung 142 185 sind stabile wäßrige Flüssigwaschmittel bekannt, die kondensierte Phosphate und/oder Nitrilotriacetat zusammen mit Zeolith NaY enthalten. Die Suspensionen besitzen einen pH-Wert von 7 - 9. Die Mittel enthalten 1 - 60 Gew.-% Tenside, 0,5 - 30 Gew.-% Phosphat und/oder Nitrilotriacetat und 1 - 45 Gew.-% Zeolith. Die Tenside können aus Anion- und Niotensiden bestehen, wobei diese vorzugsweise im Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt werden. Der Zeolith NaA erwies sich für den Einsatz in diesen Mitteln als nicht geeignet: bereits nach 15 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur traten deutliche Phasentrennungen auf.

In der europäischen Patentanmeldung 151 884 werden wäßrige Flüssigwaschmittel beschrieben, die Buildersubstanzen, vorzugsweise Phosphate, und Tenside in einem Verhältnis von mindestens 1,5 : 1 sowie Elektrolyte enthalten. Die jeweils zur Stabilisierung einer bestimmten vorgegebenen Suspension aus

Wasser, Tensiden und Buildersubstanzen benötigte Menge an Elektrolyt wird durch Konduktivitätsmessungen ermittelt: bei kontinuierlicher Zugabe an Elektrolytsalzen durchläuft die elektrische Konduktivität ein erstes Minimum, in dem die Suspension stabil ist.

Aus der europäischen Patentanmeldung 170 091 sind ebenfalls wäßrige Flüssigwaschmittel bekannt, die Tenside, Elektrolyte, zu denen auch wasserlösliche Buildersubstanzen zählen, die aber weniger als 3 Gew.-% Natriumsulfat beinhalten, und suspendierte Buildersubstanzen enthalten. Auch hier wird aus denselben Stabilitätsgründen wie in den europäischen Patentanmeldungen 86 614 und 151 884 bevorzugt Tripolyphosphat als Buildersubstanz verwendet. Die Mittel sind durch Zentrifugieren bei 800facher Erdanziehung während 17 Stunden bei 25 °C in mindestens 2 Schichten trennbar, von denen mindestens eine eine wäßrige Schicht ist. Stabile Mittel enthalten derartige Mengen an gelöstem Elektrolyt, daß in dieser wäßrigen Schicht 2 - 4,5 Grammionen Alkalimetallion pro Liter vorliegen.

Nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung 295 021 enthalten wäßrige nicht-sedimentierende, flüssigkristalline Tensidkonzentrate, die ohne Stabilitätsverlust transportiert und gelagert werden können, 25 - 80 Gew.-% Tenside sowie bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Tensidmenge, an Elektrolyten. Natriumsulfat ist jedoch gar nicht oder nur in Spuren zugegen und wird im letzteren Fall als Verunreinigung der Aniontenside in die Konzentrate eingetragen. Die Konzentrate können schnell verdünnt oder durch Zugabe anderer Waschmittelbestandteile, beispielsweise durch Zugabe von suspendierbaren Buildersubstanzen, vorzugsweise Tripolyphosphat, und ggf. von Elektrolyten, zu Flüssigwaschmitteln vermengt werden. Dabei ist der Einsatz von Elektrolyten, die keine Buildereigenschaften besitzen, weniger bevorzugt.

Die europäische Patentanmeldung 301 882 beschreibt ein Flüssigwaschmittel, das Buildersubstanzen wie Phosphate und Zeolith enthalten kann und das die Viskosität reduzierende (Co-)Polymere, beispielsweise Polyethylenglykol, Polyacrylate, Polymaleate, Polysaccharide und sulfonierte Polysaccharide, enthält. Dabei sind die Polymeren nur zum Teil in der wäßrigen Phase gelöst, der Rest ist ein Bestandteil einer in der wäßrigen Phase dispergierten Phase. Die Mittel werden bereits als ausreichend stabil angesehen, wenn bei der Lagerung bei 25 °C innerhalb von 21 Tagen keine Phasentrennung auftritt, die mehr als 2 % beträgt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein phosphatfreies, wäßriges und Zeolith-haltiges Flüssigwaschmittel zu schaffen, das sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 40 °C mindestens 3 Monate lagerstabil ist, auch beim Transport bei Temperaturen zwischen 5 und 60 °C nicht zur Sedimentation neigt und den Anforderungen an die Leistung moderner Flüssigwaschmittel genügt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein phosphatfreies, zeolithhaltiges Flüssigwaschmittel mit einem pH-Wert zwischen 8 und 12 und einer Fließgrenze von mindestens 3 Pa, enthaltend 10 - 30 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside, wobei höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Seifen enthalten sind und die Seifen zu 50 - 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen zusammengesetzt sind, 10 - 25 Gew.-% Zeolith, der keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm aufweist, zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm besteht und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 - 10 µm besitzt, 1 - 10 Gew.-% eines Elektrolytsystems, bestehend aus mindestens 2 Elektrolyten aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate, Chloride, Acetate und Citrate, wobei das Elektrolytsystem 0,5 - 4 Gew.-% Carbonat und 0,5 - 8 Gew.-% Sulfat, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält, und 40 - 60 Gew.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen Mittel beinhalten vorzugsweise 5 - 20 Gew.-% übliche anionische Tenside aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere C_{12}-Alkylbenzolsulfonat, und Sulfonate auf fettchemischer Basis wie die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren in Betracht. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge, wobei die Schwefelsäuremonoester der primären Alkohole auf fettchemischer Basis bevorzugt sind. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 - 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie lineare C_{12}-C_{18}-Fettalkohole oder 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride. Die Sulfate und Sulfonate können einzeln oder im Gemisch vorliegen. Bevorzugte Mittel enthalten 5 - 17 Gew.-%, insbesondere 8 - 16 Gew.-% C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate oder 10 - 20 Gew.-% einer Mischung aus C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonaten mit einem oder mehreren anderen Sulfonaten und/oder Sulfaten in einem beliebigen Mischungsverhältnis.

Als anionische Tenside sind weiterhin Seifen, vorzugsweise gesättigte Fettsäureseifen wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäu re, Palmitinsäure und Stearinsäure, brauchbar, Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Geeignet

sind auch solche Seifen, die zu 50 - 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen und zu 0 - 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Die erfindungsgemäßen Mittel können 0 - 5 Gew.-% an Seifen enthalten. Bevorzugte Mittel besitzen einen Gehalt an Seife von 1 - 3,5 Gew.-%.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Mittel beinhalten weiterhin vorzugsweise 5 - 10 Gew.-% aus der Klasse der nichtionischen Tenside. Geeignet sind beispielsweise übliche ethoxylierte Fettalkohole, insbesondere Anlagerungsprodukte von 2 - 7 Mol Ethylenoxid (EO) an lineare primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3, 5 oder 7 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3, 5 oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 5 EO, in Mengen von 5 - 9 Gew.-% eingesetzt.

Als Buildersubstanz enthalten die erfindungsgemäßen Mittel z.B. den Zeolith NaA. Brauchbar sind ferner Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 %, insbesondere unter 20 %, liegt. Geeignete Zeolithe weisen keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihre mittlere Teilchengröße (Volumenverteilung, Meßmethode: Coulter Counter) liegt im Bereich von 1 - 10 µm. Bevorzugte Zeolithe haben eine mittlere Teilchengröße von 2 - 4 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g. Die Zeolithe, die zu 10 - 25 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, können von ihrer Herstellung her noch überschüssiges Alkali enthalten. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Zeolith 12 - 20 Gew.-% und insbesondere 14 - 19 Gew.-%. Das Verhältnis Tenside : Zeolith beträgt vorzugsweise 0,8 : 1 bis 1,4 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 1,4 : 1.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen aus Wasser, Tensiden und Zeolith werden durch ein Elektrolytsystem stabilisiert, das aus mindestens 2 Salzen, vorzugsweise Natriumsalzen und/oder Triethanolammonium-Salzen, aus der Gruppe der Carbonate, Chloride, Sulfate, Acetate und Citrate besteht, wobei das Elektrolytsystem aber wenigstens aus einem Carbonat und einem Sulfat besteht. Der Anteil des Elektrolytsystems, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt 1 - 10 Gew.-%. Es besteht zu 0,5 - 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 2 Gew.-%, aus Carbonat, zu 0,5 - 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 6 Gew.-%, aus Sulfat, zu 0 - 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 2 Gew.-%, aus Chlorid, zu 0 - 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 2,5 Gew.-%, aus Acetat und zu 0 - 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.-%, aus Citrat, das in Form von Citronensäure in die Suspension eingebracht wird und durch Reaktion mit überschüssigem Alkali entsteht. Bevorzugt verwendete Elektrolytsysteme bestehen aus 3 oder 4 verschiedenen Elektrolyten, insbesondere (bezogen auf das gesamte Mittel) aus 0,5 - 2 Gew.-% Natriumcarbonat, 4 - 6 Gew.-% Natriumsulfat und 0,8 - 1,5 Gew.-% Citrat, beispielsweise Natriumcitrat oder Triethanolammoniumcitrat, oder aus 0,5 - 1,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 - 5,5 Gew.-% Natriumsulfat und 1,0 - 2,0 Gew.-% Natriumchlorid oder aus 0,5 - 1 Gew.-% Natriumcarbonat, 4 - 6 Gew.-% Natriumsulfat und 0,5 - 4 Gew.-% Natriumacetat oder aus 0,5 - 1 Gew.-% Natriumcarbonat, 3 - 5,5 Gew.-% Natriumsulfat, 0,5 - 1,5 Gew.-% Natriumchlorid und 0,5 - 2,5 Gew.-% Natriumacetat. Das Verhältnis Zeolith : Elektrolytsystem beträgt vorzugsweise 10 : 3 bis 10 : 6 und insbesondere 10 : 4 bis 10 : 5.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten 40 - 60 Gew.-% und vorzugsweise 42 - 55 Gew.-% Wasser.

Der pH-Wert der Mittel liegt zwischen 8 und 12, vorzugsweise zwischen 8,5 und 10,5 und insbesondere zwischen 9 und 10. Die Dichte der Mittel hat in der Regel einen Wert von 1,1 bis 1,25 g/ml, vorzugsweise von 1,15 - 1,22 g/ml. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine Fließgrenze von mindestens 3 Pa auf. Bevorzugte Mittel besitzen Fließgrenzen zwischen 4 und 35 Pa. Ihre Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 6, 10 Upm) liegt in der Regel bei 2 000 bis 11 000 mPas, vorzugsweise zwischen 3 000 und 9 000 mPas und insbesondere zwischen 3 500 und 8 500 mPas. Die Lagerstabilität der Mittel wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 40 °C über einen Zeitraum von 7 Monaten getestet. Die Mittel waren mindestens 3 Monate lang lagerstabil. Bei schon länger gelagerten Ansätzen wurde auch nach 4 Monaten und sogar nach 7 Monaten kein Absetzen beobachtet. Die Mittel lassen sich bei Temperaturen zwischen 5 und 60 °C transportieren.

Das Schaumvermögen der Tenside läßt sich durch die Zugabe von 0,05 - 2 Gew.-% nicht tensidartiger organischer Substanzen verringern. Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise bekannte Polysiloxan-KieselsäureGemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen (Silikonöle) als auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere geeignete Entschäumer sind Paraffinöle, Mikroparaffine und Paraffinwachse. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonöl und Paraffinöl. Insbesondere ist der Einsatz von 0,1 Gew.-%, bezogen auf das

gesamte Mittel, an Silikonöl bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die Mittel 0,5 - 5 Gew.-% Alkohole mit 2 - 3 Kohlenstoffatomen und 1 - 3 Hydroxylgruppen, wie Ethanol, Propanol, Propylenglykol und Glycerin. Vorzugsweise werden Propylenglykol und Glycerin, allein oder im Gemisch mit Ethanol, in Mengen von 2 - 3,5 Gew.-% eingesetzt.

Weiterhin können die Mittel geringe Mengen an freier Base, wie Triethanolamin oder Natronlauge, enthalten, um den pH-Wert zwischen 9 und 12 zu halten.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel ggf. weitere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, in wäßrigen Mitteln stabile Bleichmittel, Hydrotrope sowie Farb- und Duftstoffe, in den üblichen Mengen enthalten, welche die Stabilität der erfindungsgemäßen Suspensionen nicht beeinflussen.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 - 1,5 Gew.-% verwendet. Vorzugsweise beträgt der Phosphor-Gesamtanteil in den Mitteln weniger als 0,5 %.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 - 0,1 Gew.-% eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 - 1 Gew.-% betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel 8 - 16 Gew.-% C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonat, insbesondere C_{12}-Alkylbenzolsulfonat, 1 - 3,0 Gew.-% gesättigte C_{12}-C_{18}-Fettsäureseife in Form der Natrium- und/oder Triethanolammoniumsalze, 5 - 9 Gew.-% nichtionische Tenside, 14 - 19 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden Zeolith, 0,5 - 1,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 3 - 6 Gew.-% Natriumsulfat, 0 - 1,5 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und/oder Diethylentriaminpentamethylenphosphonat, 0,1 Gew.-% Silikonöl und 43 - 54 Gew.-% Wasser.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel Tenside, Zeolith, Phosphonat, Silikonöl und Wasser wie oben sowie 0,5 - 1 Gew.-% Natriumcarbonat, 4 - 6 Gew.-% Natriumsulfat, 1,5 - 2 Gew.-% Natriumacetat und 2 - 3 Gew.-% Glycerin oder Propylenglykol.

Ebenso bevorzugt ist die Verwendung von Mitteln, die Tenside, Zeolith, Phosphonat, Silikonöl, Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Wasser wie oben sowie 0,8 - 1,5 Gew.-% Citrat, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Triethanolammoniumcitrat, und 2 - 3 Gew.-% Glycerin oder einer Mischung aus 2/3 Glycerin und 1/3 Ethanol enthalten.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Flüssigwaschmittel. Dabei können die Flüssigwaschmittel in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Vorzugsweise werden in einem Reaktor, der mit einem Rührsystem versehen ist, 35 bis 60 %, insbesondere 40 - 58 % Wasser, bezogen auf die im Mittel vorgesehene Gesamtmenge an Wasser, sowie gegebenenfalls ein Schauminhibitor vorgelegt, anionische und nichtionische Tenside werden zugemischt. Falls Seife als Bestandteil der Mittel vorgesehen ist, wird die entsprechende Fettsäure bzw. das entsprechende Fettsäuregemisch auf 60 - 80 °C aufgeheizt und in das für diesen Fall ebenfalls auf 60 - 80 °C aufgeheizte, vorgelegte Wasser eingerührt. Im Anschluß daran wird die Fettsäure zweckmäßigerweise mit Triethanolamin und/oder Natriumhydroxid, das vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung hinzugefügt wird, neutralisiert. Zeolith NaA kann sowohl in Form eines Pulvers als auch in Form einer wäßrigen Suspension zugegeben werden, wobei die Zugabe einer 40 - 55 Gew.-%igen wäßrigen Zeolith-Suspension bevorzugt ist. Die Elektrolytsalze Carbonat und Sulfat sowie ggf. Chlorid und Acetat können ebenfalls in Pulverform oder in Form einer wäßrigen Lösung hinzudosiert werden. Die Zudosierung der Komponenten zum vorgelegten Wasser erfolgt dabei derart, daß das Einrühren einer größeren Menge Luftblasen vermieden wird.

Beispiele

Beispiel 1:

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittels (W1) im 900 kg-Ansatz.

In einem 800-l-Kesselreaktor, der mit einem Rührsystem versehen war, wurden 195,25 kg Wasser und 0,9 kg Silikonöl (Silikonantischaummittel VP 1132, Produkt der Fa. Wacker-Chemie GmbH) vorgelegt. Nach dem Aufheizen der Wasser-Silikonöl-Mischung auf 70 °C wurden 16,00 kg ebenfalls auf 70 °C erwärmte C_{12}-Fettsäure (94 %ig) zugegeben.

Als weitere Bestandteile wurden folgende Komponenten in den angegeben Mengen zugegeben:
150,00 kg einer 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat,
60,00 kg C_{13}-C_{15}-Alkohol mit 7 Ethylenoxidgruppen (EO),
305,00 kg einer 52 Gew.-%igen wäßrigen Zeolith-Suspension, die mit Talgfettalkohol mit 5 EO stabilisiert war,
100,00 kg einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natriumsulfatlösung,
10,00 kg einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natriumcarbonatlösung,
7,20 kg Citronensäure,
12,20 kg Triethanolamin,
25,00 kg Glycerin
sowie 4,5 kg Parfum, 0,45 kg optische Aufheller, 4,50 kg Protease, und 9,00 kg 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat-dinatriumsalz.

Nach Beendigung des Mischvorganges wurde 20 Minuten nachgerührt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension im Vakuum (120 mm Hg-Säule) entgast, um während des Dispergiervorganges eingetragene Luft zu entfernen.

Dichte: 1,2 g/ml
pH-Wert: 9,20
Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 6, 10 Upm): 4000 mPas
Fließgrenze: 4,2 Pa
Lagerstabilität: Die Lagerzeit betrug 7 Monate. Bei Lagertemperaturen von 40 °C und Raumtemperatur trat in beiden Fällen innerhalb dieser Zeit keine Sedimentation auf.

Beispiel 2:

Weitere erfindungsgemäße Mittel W2 - W5 wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

W2 enthielt 9,5 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat, 1,7 Gew.-% C_{12}-Fettsäure, 6 Gew.-% C_{13}-C_{15}-Alkohol mit 7 EO, 3 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO, 1,3 Gew.-% Triethanolamin, 17 Gew.-% Zeolith NaA, 2,0 Gew.-% Natriumcarbonat, 4,0 Gew.-% Natriumsulfat, 1,0 Gew.-% Citronensäure, 3 Gew.-% Glycerin und 52,05 Gew.-% Wasser. Die Lagerzeit betrug 5 Monate. Innerhalb dieser Zeit trat bei Lagertemperaturen von 40 °C und Raumtemperatur keine Sedimentation auf.

W3 enthielt 14 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat, 8 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 5 EO, 0,5 Gew.-% Natriumhydroxid, 18 Gew.-% Zeolith NaA, 0,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 5,0 Gew.-% Natriumsulfat, 2,0 Gew.-% Natriumchlorid, 2 Gew.-% Glycerin, 1 Gew.-% Ethanol und 47 Gew.-% Wasser. Die Lagerzeit betrug 4 Monate. Innerhalb dieser Zeit trat bei Lagertemperaturen von 40 °C und Raumtemperatur keine Sedimentation auf.

W4 enthielt 10 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat, 1,8 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Fettsäure, 1,4 Gew.-% Triethanolamin, 6 Gew.-% eines Gemisches aus C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO und C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO, 17 Gew.-% Zeolith NaA, 0,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 5,5 Gew.-% Natriumsulfat, 2,0 Gew.-% Natriumacetat, 3 Gew.-% Propylenglykol und 50,1 Gew.-% Wasser. Die Lagerzeit betrug 5 Monate. Innerhalb dieser Zeit trat bei Lagertemperaturen von 40 °C und Raumtemperatur keine Sedimentation auf.

W5 wurde hergestellt aus 9,8 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat, 8,0 Gew.-% C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 5 EO, 4,9 Gew.-% C_{12}-Fettsäure, 1,1 Gew.-% Natriumhydroxid, 17,5 Gew.-% Zeolith NaA, 2 Gew.-% Glycerin, 1 Gew.-% Ethanol, 0,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 6,0 Gew.-% Natriumsulfat, 0,9 Gew.-% Citronensäure, 0,5 Gew.-% Protease, 0,1 Gew.-% Silikonöl und 47,7 Gew.-% Wasser. Die Lagerzeit betrug $6^1/_2$ Monate. Bei Lagertemperaturen von 40 °C und Raumtemperatur trat in beiden Fällen innerhalb dieser Zeit keine Sedimentation auf.

Beispiel 3:

Dieses Beispiel beschreibt die anwendungstechnische Prüfung des erfindungsgemäßen Mittels (W1), die in einer Haushaltswaschmaschine mit horizontal angeordneter Wäschetrommel (Typ Miele W 433) unter folgenden Bedingungen durchgeführt wurde:
Waschtemperatur: 60 °C
Einlaugenverfahren - Buntwaschprogramm

Wasserhärte: 16 °d (160 mg CaO pro Liter)
Waschmitteldosierung: 224 g
Textilproben: je zwei Teststreifen mit gleicher Anschmutzung sowie 3,5 kg normal verschmutzte Haushaltswäsche
Vierfachbestimmung
Die optische Auswertung der Waschergebnisse (Tabelle 1) erfolgte mit ein: Zeiss-Reflektometer bei 460 nm (Ausblendung des Aufheller-Effektes). Remissionsunterschiede von 2 % und mehr können direkt vom Verbraucher wahrgenommen werden.

Anschmutzungen:

I Staub/Hautfett auf Baumwolle
II Staub/Hautfett auf veredelter Baumwolle
III Staub/Hautfett auf Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baumwolle (50/50)
IV Staub/Hautfett auf Polyester
V Mineralöl auf Baumwolle
VI Tee auf Baumwolle
VII Rotwein auf Baumwolle
VIII Kosmetik auf veredelter Baumwolle

Tabelle 1

% Remission für Anschmutzung	Anfangswert	W1
I	30,9	64,5
II	27,7	69,7
III	22,8	44,8
IV	30,4	71,7
V	17,4	74,6
VI	28,1	48,2
VII	28,7	55,4
VII	22,4	65,7

Die Ergebnisse sind vergleichbar bis besser als die mit handelsüblichen Produkten erzielbaren Werte.

Patentansprüche

1. Zeolithhaltiges und phosphatfreies Flüssigwaschmittel mit einem pH-Wert zwischen 8 und 12 und einer Fließgrenze von mindestens 3 Pa, enthaltend
10 - 30 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside, wobei höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Seifen enthalten sind und die Seifen zu 50 - 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen zusammengesetzt sind,
10 - 25 Gew.-% Zeolith, der keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm aufweist, zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm besteht und eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 - 10 µm besitzt,
1 - 10 Gew.-% eines Elektrolytsystems, bestehend aus mindestens 2 Elektrolyten aus der Gruppe der Carbonate, Sulfate, Chloride, Acetate und Citrate, wobei das Elektrolytsystem 0,5 - 4 Gew.-% Carbonat und 0,5 - 8 Gew.-% Sulfat, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält, und
40 - 60 Gew.-% Wasser.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 - 17 Gew.-% C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate oder 10 - 20 Gew.-% einer Mischung aus C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonaten mit einem oder mehreren anderen Sulfonaten und/oder Sulfaten in einem beliebigen Mischungsverhältnis enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 - 3,5 Gew.-% gesättigte Fettsäureseifen in Form der Natrium- oder Triethanolammoniumsalze enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Zeolith : Elektrolytsystem 10 : 3 bis 10 : 6, insbesondere 10 : 4 bis 10 : 5 beträgt.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 - 2 Gew.-% Natriumcarbonat, 4 - 6 Gew.-% Natriumsulfat und 0,8 - 1,5 Gew.-% Citrat enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumcarbonat, 4 - 6 Gew.-% Natriumsulfat und 0,5 - 4 Gew.-% Natriumacetat enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 - 1 Gew.-% Natriumcarbonat, 3 - 5,5 Gew.-% Natriumsulfat, 0,5 - 1,5 Gew.-% Natriumchlorid und 0,5 - 2,5 Gew.-% Natriumacetat enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 - 3,5 Gew.-% Propylenglykol, Glycerin oder ein Gemisch aus Glycerin und Ethanol oder aus Propylenglykol und Ethanol enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Flüssigwaschmittels gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktor, der mit einem Rührsystem versehen ist, 35 bis 60 % Wasser, bezogen auf die im Mittel vorgesehene Gesamtmenge an Wasser, sowie gegebenenfalls ein Schauminhibitor vorgelegt wird, anionische und nichtionische Tenside, zugemischt werden, gegebenenfalls auf 60 - 80 °C aufgeheizte Fettsäure beziehungsweise ein Fettsäuregemisch in das für diesen Fall ebenfalls auf 60 - 80 °C aufgeheizte vorgelegte Wasser eingerührt und anschließend mit Triethanolamin und/oder Natriumhydroxid neutralisiert wird, Zeolith in Form eines Pulvers oder einer wäßrigen Suspension zugegeben wird, und die Elektrolytsalze in Pulverform oder in Form einer wäßrigen Lösung sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hinzudosiert werden, wobei die Zudosierung der Komponenten zum vorgelegten Wasser derart erfolgt, daß das Einrühren einer größeren Menge Luftblasen vermieden wird.

Claims

1. A zeolite-containing and phosphate-free liquid detergent with a pH value of 8 to 12 and a yield point of at least 3 Pa, containing
10 to 30% by weight of anionic and nonionic surfactants, at most 5% by weight - based on the detergent as a whole - of soaps being present and 50 to 100% by weight of the soaps consisting of saturated C_{12-18} fatty acid soaps,
10 to 25% by weight of zeolite which does not contain any particles larger than 30 µm in size, in which at least 80% of the particles are smaller than 10 µm in size and which has an average particle size of 1 to 10 µm,
1 to 10% by weight of an electrolyte system consisting of at least 2 electrolytes from the group of carbonates, sulfates, chlorides, acetates and citrates, the electrolyte system containing 0.5 to 4% by weight of carbonate and 0.5 to 8% by weight of sulfate, based on the detergent as a whole, and
40 to 60% by weight of water.

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 5 to 17% by weight of C_{9-13} alkyl benzenesulfonates or 10 to 20% by weight of a mixture of C_{9-13} alkyl benzenesulfonates with one or more other sulfonates and/or sulfates in any mixing ratio.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains 1 to 3.5% by weight of saturated fatty acid soaps in the form of the sodium or triethanolammonium salts.

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the ratio by weight of zeolite to the electrolyte system is 10:3 to 10:6 and, more particularly, 10:4 to 10:5.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains 0.5 to 2% by weight of sodium carbonate, 4 to 6% by weight of sodium sulfate and 0.8 to 1.5% by weight of citrate.

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains 0.5 to 1% by weight of sodium carbonate, 4 to 6% by weight of sodium sulfate and 0.5 to 4% by weight of sodium acetate.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains 0.5 to 1% by weight of sodium carbonate, 3 to 5.5% by weight of sodium sulfate, 0.5 to 1.5% by weight of sodium chloride and 0.5 to 2.5% by weight of sodium acetate.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains 2 to 3.5% by weight of propylene glycol, glycerol or a mixture of glycerol and ethanol or of propylene glycol and ethanol.

9. A process for the production of the liquid detergent claimed in claim 1, characterized in that 35 to 60% of water, based on the total quantity of water envisaged for the detergent, and optionally a foam inhibitor are introduced into a reactor equipped with a stirring system, anionic and nonionic surfactants are added, fatty acid optionally heated to 60-80 °C or a fatty acid mixture is stirred into the water, which has also been heated to 60-80 °C for this case, and subsequently neutralized with triethanolamine and/or sodium hydroxide, zeolite is added in the form of a powder or an aqueous suspension and the electrolyte salts are added in powder form or in the form of an aqueous solution and optionally other additives, the components being added to the water in such a way that no significant quantities of air bubbles are stirred in.

Revendications

1. Agent de lavage liquide contenant de la zéolithe et exempt de phosphates, présentant un pH compris entre 8 et 12 et une limite d'écoulement d'au moins 3 Pa, renfermant
10 à 30 % en poids de tensioactifs anioniques et non ioniques, un maximum 5 % en poids de savons étant contenu par rapport à la totalité de l'agent et les savons étant composés à raison de 50 à 100 % en poids de savons d'acides gras saturés en C_{12} à C_{18},
10 à 25 % en poids de zéolithe, ne présentant pas de particules d'une grosseur supérieure à 30 µm, constituée à raison de 80 % au moins de particules d'une grosseur inférieure à 10 µm et possédant une grosseur de particule moyenne située dans l'intervalle de 1 à 10 µm,
1 à 10 % en poids d'un système électrolytique, constitué d'au moins 2 électrolytes appartenant au groupe des carbonates, sulfates, chlorures, acétates et citrates, le système électrolytique renferment 0,5 à 4 % en poids de carbonate et 0,5 à 8 % an poids de sulfate, dans chaque cas par rapport à le totalité du mélange, et
40 à 60 % en poids d'eau.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme 5 à 17 % en poids d'(alkyl en C_9-C_{13})-benzènesulfonates ou 10 à 20 % en poids d'un mélange d'(alkyl en C_9-C_{13})-benzènesulfonates avec un ou plusieurs autres sulfonates et/ou sulfates dans un rapport de mélange quelconque.

3. Agent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé on ce qu'il renferme 1 à 3,5 % en poids de savons d'acides gras saturés, sous la forme de sels de sodium ou de triéthanolammonium.

4. Agent selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral zéolithe:système électrolytique atteint 10:3 à 10:6, an particulier 10:4 à 10:5.

5. Agent selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme 0,5 à 2 % en poids de carbonate de sodium, 4 à 6 % en poids de sulfate de sodium et 0,8 à 1,5 % en poids de citrate.

6. Agent selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il renferme 0,5 à 1 % en poids de carbonate de sodium, 4 à 6 % en poids de sulfate de sodium et 0,5 à 4 % en poids d'acétate de sodium.

7. Agent selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en, ce qu'il renferme 0,5 à 1 % en poids de carbonate de sodium, 3 à 5,5 % en poids de sulfate de sodium, 0,5 à 1,5 % en poids de chlorure de sodium et 0,5 à 2,5 % en poids d'acétate de sodium.

8. Agent selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en qu'il renferme 2 à 3,5 % en poids de propylèneglycol, de glycérine ou un mélange de glycérine et d'éthanol ou de propylèneglycol et d'éthanol.

9. Procédé de fabrication d'un agent de lavage liquide conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qui 35 à 60 % d'eau, par rapport à la quantité totale d'eau prévue dans l'agent, ainsi qu'éventuellement un inhibiteur de mousse, sont disposés (préalablement) dans un réacteur équipé d'un système d'agitation, des tensioactifs anioniques et non ioniques sont additionnés, un acide gras ou un mélange d'acides gras éventuellement chauffé à 60 - 80 °C est délayé dans l'eau également chauffée à 60 - 80 °C dans ce cas, une neutralisation est ensuite opérée a l'aide de triéthanolamine et/ou d'hydroxyde de sodium, de la zéolithe sous la forme d'une poudre ou d'une suspension aqueuse est additionnée, les sels électrolytiques sous la forme d'une poudre ou d'une solution aqueuse, ainsi qu'éventuellement d'autres additifs, sont (finalement) ajoutés, l'adjonction dosée des composants à l'eau disposée au préalable se déroulant de manière telle que le délayage d'une quantité importante de bulles d'air est évité.