



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.: C 11 D 1/86

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

11

623 076

21 Gesuchsnummer: 4877/74	73 Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
22 Anmeldungsdatum: 08.04.1974	
30 Priorität(en): 09.04.1973 US 348873 09.04.1973 US 349035 09.04.1973 US 349111 11.04.1973 US 350268	72 Erfinder: Stephen Cajetan Klisch, Somerset/NJ (US) Charles Andrew Martin, Morris Plains/NJ (US)
24 Patent erteilt: 15.05.1981	
45 Patentschrift veröffentlicht: 15.05.1981	74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

54 Flüssiges Waschmittel.

57 Es werden flüssige Waschmittel beschrieben, bei denen in einem wässrigen Medium 25 - 35 Gew.-% einer Mischung aus einem wasserlöslichen Salz eines sulfonierten Olefins und entweder einem wasserlöslichen Salz eines äthoxylierten Alkylsulfates oder eines Diäthanolamides einer Alkancarbonsäure enthält, sowie ferner ein Hilfsmittel welches

- ein tertiäres Aminoxyd oder
- ein Diäthanolamid einer Alkancarbonsäure oder eines äthoxylierten Monoäthanolamides einer Alkancarbonsäure oder eine Mischung dieser beiden miteinander oder mit einem Monoäthanolamid einer Alkancarbonsäure, oder
- ein wasserlösliches Salz einer aliphatischen organischen Sulfonsäure oder eine Mischung aus zwei oder mehr der Komponenten a), b) und c) enthält.

Durch eine geeignete Auswahl der Anzahl Kohlenstoffatome in den einzelnen Komponenten des flüssigen Waschmittels und der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander wird erreicht, dass die erfindungsgemässen Waschmittel eine gute Wirksamkeit kombiniert mit der für flüssige Waschmittel erwünschten Viskosität und einer guten Lagerfähigkeit, insbesondere einer geringen Neigung zur Gelbildung besitzen. Ferner weisen die erfindungsgemässen Waschmittel eine gute biologische Abbaubarkeit und eine geringe Toxizität auf.

## PATENTANSPRÜCHE

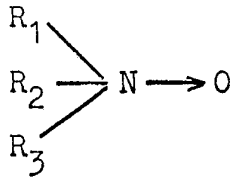
1. Flüssiges Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es 25–35 Gew.-% einer Mischung aus

(1) mindestens einem wasserlöslichen Salz eines sulfonierten Olefins mit 12–18 Kohlenstoffatomen als einziges in dem Waschmittel anwesenden Olefinsulfonat, wobei dieses Olefinsulfonat bis zu 20 Gew.-% an Vinyliden-olefinsulfonat enthalten kann, und

(2) entweder einem wasserlöslichen Salz eines äthoxylierten Alkylsulfonates mit 10–18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1–5 Äthylenoxidgruppen pro Molekül, oder einem Diäthanolamid einer Alkancarbonsäure mit 12–14 Kohlenstoffatomen, oder einer Mischung aus diesem Diäthanolamid mit bis zu 25 Gew.-% eines Monoäthanolamides einer Alkancarbonsäure mit 12–14 Kohlenstoffatomen, wobei für den Fall, dass die Komponente (2) das Diäthanolamid ist, in der Mischung das Gewichtsverhältnis von (1) zu (2) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1 liegt, sowie

(3) ein Hilfsmittel, welches

a) 1,5–10 Gew.-% eines tertiären, als Schaumverbesserer dienenden Aminoxides der Formel



in welcher

R<sub>1</sub> eine Alkylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen oder eine Monohydroxyalkylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen ist,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> entweder unabhängig voneinander eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylgruppe bedeuten oder R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie zusammen mit einem Sauerstoffatom gebunden sind, die Morpholinogruppe darstellen, oder

b) 1–10 Gew.-% eines Diäthanolamides einer Alkancarbonsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eines äthoxylierten Monoäthanolamids einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen der beiden miteinander und/oder mit einem Monoäthanolamid einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder

c) 1–8 Gew.-% eines als Antigeliermittel dienenden wasserlöslichen Salzes einer aliphatischen organischen Sulfonsäure mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung aus zwei oder mehr der Komponenten a), b) und c) ist, mit der Massgabe, dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das genannte Alkylsulfonat und als Hilfsmittel das genannte Aminoxid enthält, das Gewichtsverhältnis der Komponente (1) zu (2) im Bereich von 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 liegt, dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das genannte Alkylsulfonat und als Hilfsmittel das genannte Alkanolamid enthält, das Gewichtsverhältnis der Komponente (1) zu der Komponente (2) im Bereich von 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 liegt und das Gewichtsverhältnis der Komponenten (1 + 2) zum Alkanolamid b) im Bereich von 40 : 1 bis 4 : 1 liegt, und dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das Diäthanolamid der Alkancarbonsäure enthält, das Hilfsmittel weggelassen werden soll, oder das unter c) definierte Hilfsmittel ist, in einem wässrigen Medium enthält.

2. Flüssiges Waschmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (2) ein wasserlösliches Salz eines äthoxylierten Alkylsulfates mit 12–15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe enthält, und dass das Gewichtsverhältnis von (1) zu (2) im Bereich von 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 zu finden ist, und dass das Hilfsmittel die Komponente (b) ist, welche ein Diäthanolamid oder ein äthoxyliertes Monoäthanolamid einer Alkansäure mit 8–18 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung der beiden miteinander und/oder mit einem Monoäthanolamid einer Alkansäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen

darstellt.

3. Flüssiges Waschmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (2) ein wasserlösliches Salz eines äthoxylierten Alkylsulfates mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und dass das Hilfsmittel entweder ein als Schaumverbesserer dienendes tertiäres Aminoxid ist oder ein solches enthält, und wobei der Rest R<sub>1</sub> des Aminoxides der angegebenen Formel ein Alkylrest mit 12–18 Kohlenstoffatomen ist.

4. Flüssiges Waschmittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 60 Gew.-% der Gesamtmenge des Schaumverbesserers aus einem Schaumverbesserer der Komponente (b) bestehen, wobei dieser ein Monoäthanolamid einer Alkancarbonsäure mit 12–14 Kohlenstoffatomen oder ein Diäthanolamid einer Alkancarbonsäure mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung aus zwei oder mehr derartigen Komponenten ist.

5. Flüssiges Waschmittel nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in ihm das Gewichtsverhältnis von Komponente (1) zu Komponente (2) im Bereich von 1,3 : 1 bis 1 : 1 liegt, und dass die Komponente (1) ein wasserlösliches Salz eines sulfonierten Olefins mit 14–16 Kohlenstoffatomen ist, und die Komponente (2) ein Ammoniumsalz von einem Monosulfonat eines Äthoxylierungsproduktes eines Alkanols mit 12–15 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 Äthylenoxidgruppen pro Molekül ist.

6. Flüssiges Waschmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, eines Alkohols mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen als Lösungsvermittler, sowie ferner 0,5–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Waschmittels, an wasserlöslichen Alkylbenzolsulfonaten mit 1–3 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 0,5–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Waschmittels, an Salzen von Alkylsulfaten mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe enthält.

7. Flüssiges Waschmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,25–3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, an einem wasserlöslichen Proteinhydrolysat enthält, das ein Molekulargewicht im Bereich von 120 bis 20 000 aufweist.

8. Flüssiges Waschmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (c) ein Antigeliermittel enthält, welches Natrium-isethionat, Trinitrium-sulfosuccinat oder Natrium-allylsulfonat ist, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente (1) zu der Komponente (c) in dem Waschmittel im Bereich von 16 : 1 bis 2 : 1 liegt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Waschmittel, welches eine gute Wirksamkeit besitzt und ausserdem gut lagerfähig ist, und insbesondere keine Neigung zur Gelbildung aufweist.

Bisher bekannte flüssige Waschmittel besitzen nämlich dann, wenn sie eine ausreichende Wirksamkeit aufweisen im allgemeinen den Nachteil, dass sich bei der Lagerung ihre Viskosität erhöht und sie schliesslich ein Gel bilden.

Es ist nunmehr durch die Auswahl geeigneter Bestandteile und durch die Verwendung derselben in geeigneten Mengenverhältnissen überraschenderweise gelungen, ein flüssiges Waschmittel herzustellen, welches die erwähnten Vorteile besitzt. Ausserdem können die erfindungsgemässen Waschmittel im allgemeinen gut biologisch abgebaut werden, und sie besitzen eine geringe Toxizität.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Waschmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es 25–35 Gew.-% einer Mischung aus

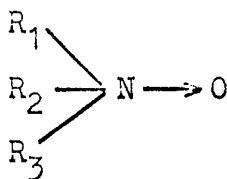
(1) mindestens einem wasserlöslichen Salz eines sulfonier-

ten Olefins mit 12–18 Kohlenstoffatomen als einziges in dem Waschmittel anwesenden Olefinsulfonat, wobei dieses Olefinsulfonat bis zu 20 Gew.-% an Vinyliden-olefinsulfonat enthalten kann, und

(2) entweder einem wasserlöslichen Salz eines äthoxylierten Alkylsulfonates mit 10–18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1–5 Äthylenoxidgruppen pro Molekül, oder einem Diäthanolamid einer Alkancarbonsäure mit 12–14 Kohlenstoffatomen, oder einer Mischung aus diesem Diäthanolamid mit bis zu 25 Gew.-% eines Monoäthanolamides einer Alkancarbonsäure mit 12–14 Kohlenstoffatomen, wobei für den Fall, dass die Komponente (2) das Diäthanolamid ist, in der Mischung das Gewichtsverhältnis von (1) zu (2) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 1 liegt, sowie

(3) ein Hilfsmittel, welches

a) 1,5–10 Gew.-% eines tertiären, als Schaumverbesserer dienenden Aminoxides der Formel



in welcher

R<sub>1</sub> eine Alkylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen oder eine Mono- oder Hydroxyalkylgruppe mit 10–20 Kohlenstoffatomen ist,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> entweder unabhängig voneinander eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylgruppe bedeuten oder

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie zusammen mit einem Sauerstoffatom gebunden sind, die Morpholinogruppe darstellen, oder

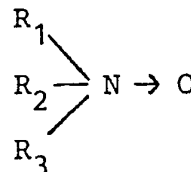
b) 1–10 Gew.-% eines Diäthanolamides einer Alkancarbonsäure mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eines äthoxylierten Monoäthanolamids einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen der beiden miteinander und/oder mit einem Monoäthanolamid einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder

c) 1–8 Gew.-% eines als Antigelmittel dienenden wasserlöslichen Salzes einer aliphatischen organischen Sulfonsäure mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung aus zwei oder mehr der Komponenten a), b) und c) ist, mit der Massgabe, dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das genannte Alkylsulfonat und als Hilfsmittel das genannte Aminoxid enthält, das Gewichtsverhältnis der Komponente (1) zu (2) im Bereich von 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 liegt, dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das genannte Alkylsulfonat und als Hilfsmittel das genannte Alkanolamid enthält, das Gewichtsverhältnis der Komponente (1) zu der Komponente (2) im Bereich von 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 liegt und das Gewichtsverhältnis der Komponenten (1 + 2) zum Alkanolamid b) im Bereich von 40 : 1 bis 4 : 1 liegt, und dass wenn das Waschmittel als Komponente (2) das Diäthanolamid der Alkancarbonsäure enthält, das Hilfsmittel weggelassen werden soll, oder das unter c) definierte Hilfsmittel ist, in einem wässrigen Medium enthält.

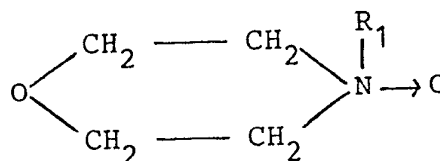
Die Disclaimer sind im Hinblick auf den Stand der Technik erforderlich, wobei auf die Britischen Patente 1 194 745 und 1 321 637 hingewiesen werden soll.

Da das Belgische Patent 759 283 und das Italienische Patent 915 779 dem Britischen Patent 1 321 637 entsprechen und vor dem 9. April 1973, dem Prioritätsdatum dieser Anmeldung, herausgegeben wurden, müssen die Veröffentlichungen in den Britischen Patenten als Stand der Technik gegenüber dieser Patentanmeldung berücksichtigt werden. Die wesentlichste Veröffentlichung im Britischen Patent 1 194 175 scheinen die Vergleichsdaten zu den Beispielen 1 und 2 zu sein, welche auf

Seite 4 des Patentbeschlusses angegeben sind. Die wichtigste Veröffentlichung im Britischen Patent 1 321 637 besteht in der Zusammensetzung 7, wobei diese nicht zur veröffentlichten Erfindung gehört, sondern lediglich eine Vergleichszusammensetzung darstellt. Diese Mischungen sind als Feinwaschmittel anzusehen, haben sich zum Geschirrspülen oder zum Waschen von feinen Geweben als besonders geeignet erwiesen. Ein bevorzugtes Flüssigwaschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es in einem wässrigen Medium eine ternäre Mischung von Tensiden dispergiert enthält, wobei diese Mischungen im wesentlichen aus (a) einem  $\alpha$ -Olefinsulfonatsalz, insbesondere des Natriumsalzes, mit 14 bis 16 C-Atomen, (b) einem Salz, insbesondere dem Ammoniumsalz eines Alkyläthoxamersulfates, also dem Monosulfat eines Äthoxylierungsproduktes eines Alkanols mit 12 bis 15 C-Atomen und 3 Äthoxygruppen je Alkanoleinheit, und (c) einem tertiären Aminoxid der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> eine höhere Alkylgruppe mit 10 bis 20 und vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit dem mit dem Sauerstoff verbundenen Stickstoffatom eine heterozyklische Morpholinogruppe bilden.



enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 und vorzugsweise 1,3 : 1 bis 1,1 : 1 und die Gewichtsverhältnisse von (a) und (b) zu (c) im allgemeinen 20 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise 15 : 1 bis 3,5 : 1 betragen. Diese Waschmittelmischungen sind von ausgezeichneter Wirksamkeit, wie sich beispielsweise aus der Schaumwirkung, den Schaumeigenschaften, der Waschkraft, der biologischen Abbaubarkeit, der Lagerfähigkeit, der geringen Toxizität, der erwünschten Viskosität, der geringen Gelbildung und der schnellen Wiederauflösung eines gegebenenfalls gebildeten Gels zeigt.

Ein weiteres bevorzugtes Flüssigwaschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es in einem wässrigen Medium eine ternäre Mischung von Tensiden dispergiert enthält, die im wesentlichen aus einer Mischung aus (a)  $\alpha$ -Olefinsulfonat-Salzen, insbesondere Natriumsalzen, mit 14 bis 16 C-Atomen, (b) Ammoniumsalzen eines Alkyläthoxamersulfates, also eines Monosulfates eines Äthoxylierungsproduktes eines Alkanols mit 12 bis 15 C-Atomen und drei Äthoxygruppen je Alkanoleinheit, und (c) einem Alkanolamid mit 12 bis 14 C-Atomen, und zwar einem Diäthanolamid, einem äthoxylierten Monoäthanolamid oder einer Mischung von Diäthanolamiden und Monoäthanolamiden enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 1,4 : 1 bis 0,9 : 1, vorzugsweise 1,3 : 1 bis 1,1 : 1 und die Gewichtsverhältnisse von (a) zu (c) 30 : 1 bis 2 : 1 und vorzugsweise 10 : 1 bis 3 : 1 und die Gewichtsverhältnisse von (a) und (b) zu (c) 40 : 1 bis 4 : 1 und vorzugsweise 30 : 1 bis 5 : 1 betragen. Auch diese Waschmittelmischungen zeichnen sich durch eine gute Wirksamkeit aus, die sich beispielsweise aus der Schaumwirkung, den Schaumeigenschaften, der Waschkraft, der biologischen Abbaubarkeit, der Lagerfähigkeit, der geringen Toxizität, der gewünschten Viskosität und insbeson-

dere der geringen Gelbildung und der schnellen Wiederauflösung jeglichen gebildeten Gels ergibt.

Ein zusätzliches bevorzugtes Flüssigwaschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Natrium- $\alpha$ -olefinsulfonat mit durchschnittlich 14 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise Ammoniumsalze von  $\alpha$ -thoxylierten Alkylsulfaten, ein  $C_{12}$ - bis  $C_{14}$ -Alkansäurealkanolamid in Form eines Mono $\alpha$ thanolamids, eines Di $\alpha$ thanolamids, eines  $\alpha$ -thoxylierten Mono $\alpha$ thanolamids oder deren Mischungen und ein wasserlösliches Salz einer aliphatischen Monosulfonsäure mit 1 bis 4 C-Atomen dispergiert in einem wässrigen Medium enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Olefinsulfonat zu Monosulfonat 16 : 1 bis 2 : 1 und vorzugsweise 7 : 1 bis 3 : 1 wie beispielsweise 4 : 1 beträgt. Diese Mischungen zeigen eine stark verringerte Gelbildung und eine schnelle Wiederauflösung jedes gegebenenfalls gebildeten Gels zusätzlich zu ausgezeichneten Schaum-, Waschkraft-, Abbaubarkeits- und Viskositätseigenschaften.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Waschmittelmischungen ist insbesondere ein Olefinmonosulfonat geeignet, das das Sulfonationsprodukt einer Olefinmischung mit etwa 75 bis 85% geradkettiger  $\alpha$ -Olefine (Olefine der Formel  $R-CH=CH_2$ , in der R eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet), etwa 8 oder 10 bis 20% Olefinen, bei welchen die olefinische Bindung in einer Vinylidengruppe vorliegt (beispielsweise Olefine der Formel  $R-C(=CH_2)-R'$ , in welcher R und R' aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit vorzugsweise mindestens 4 C-Atomen bedeuten) und etwa 5 bis 12% inneren Olefinen (beispielsweise Olefine der Formel  $R-CH=CH-R'$ , in welcher R und R' aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen bedeuten) darstellt. Derartige Olefinmischungen werden vorzugsweise durch Polymerisation von Äthylen mit einem Ziegler-Katalysator unter Bildung einer Mischung von  $\alpha$ -Olefinen verschiedener Kettenlänge hergestellt, wobei anschliessend eine Fraktion aus im wesentlichen  $C_{14}$ - bis  $C_{16}$ - $\alpha$ -Olefinen und eine Fraktion mit niedrigmolekularen  $\alpha$ -Olefinen (beispielsweise mit 6 und 8 C-Atomen) abgetrennt und die letztere Fraktion dimerisiert und anschliessend die erstere Fraktion mit dieser letzteren Fraktion kombiniert wird.

Geeignete Olefinmischungen weisen im allgemeinen durchschnittlich 14 bis 15 (beispielsweise 14,2 bis 14,7) C-Atome auf. Besonders günstig ist eine Olefinmischung, die weniger als 10% (wie beispielsweise unter 5% wie 2%) Olefine mit mehr als 16 C-Atomen enthält.

Die Sulfonierung der Olefine kann mit Schwefeldioxid bei geringem Partialdruck (beispielsweise bei einem Partialdruck unter etwa 100 mm Hg und vorzugsweise unter etwa 25 mm Hg) durchgeführt werden. Dabei kann sich das  $SO_3$  in Gasform, und zwar unverdünnt, also im Vakuum oder zusammen mit einem inerten Verdünnungsmittel (beispielsweise Luft) befinden. Gegebenenfalls kann es aber auch in flüssiger Form (beispielsweise in Lösung in  $SO_2$  bei niedriger Temperatur wie beispielsweise 0 °C) befinden. Das Molverhältnis von  $SO_3$  zu Olefin beträgt meist etwa 1 : 1 bis 1,2 : 1 und ist vorzugsweise geringer als 1,12 : 1 wie beispielsweise etwa 1,05 bis 1,1 : 1. Das aus der Sulfonierung stammende Reaktionsprodukt kann dann mit einem 10 bis 15 molprozentigen Überschuss einer wässrigen Lauge vermischt werden, um die Sulfonsäuren zu neutralisieren. Durch Erwärmen kann eine sich durch Ringöffnung bildende Hydrolyse der als Hauptanteil des Reaktionsproduktes vorliegenden Sultone vorgenommen werden. Das dabei entstehende Produkt enthält meist etwa 40 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise etwa 50 bis 70 Gew.-% Alkylsulfate, etwa 15 bis 70 und vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Hydroxyalkansulfonate sowie 5 bis 12 Gew.-% Hydroxyalkandisulfonate und Alkandisulfonate und ferner etwa 7 bis 15% sogenannte Verunreinigungen wie Natriumsulfat, freies Öl und Natriumchlorid. Derartige Sulfonierungsverfahren sind beispielsweise in zahlreichen Patenten der Jahrgänge 1969 bis 1971 beschrieben.

Gegebenenfalls können auch Olefine als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, die durch Cracken von Petroleumwachs erhalten wurden, oder im wesentlichen reine, durch Polymerisation von Äthylen hergestellte  $\alpha$ -Olefine oder Olefine, die durch Dehydratation höherer Alkohole erhalten wurden, vorausgesetzt, sie haben die oben angegebene durchschnittliche Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung. Darüber hinaus können auch Verbindungen Verwendung finden, deren durchschnittlicher C-Atomgehalt ausserhalb des Bereiches von 14 bis 16 C-Atomen liegt, wie beispielsweise Verbindungen mit 12, 13, 17 oder 18 C-Atomen. Die Olefinsulfonate können ganz oder teilweise in Form anderer wasserlöslicher Salze ausser dem Natriumsalz vorliegen, wie beispielsweise als Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri $\alpha$ thanolaminsalze oder deren Mischungen.

Als bevorzugtes  $\alpha$ -thoxyliertes Alkylsulfat wird den Flüssigwaschmitteln eine Verbindung zugesetzt, die durch  $\alpha$ -thoxylieren von natürlichem Alkohol oder synthetischen durch Ziegler- oder Oxo-Verfahren hergestellten Alkoholen mit 12 bis 15 C-Atomen mit Äthylenoxid erhalten wurde und vorzugsweise als primärer Alkohol vorliegt, so dass dieses Reaktionsprodukt anschliessend unter Bildung der Monosulfonsäure sulfatiert werden kann, die dann unter Bildung des Ammoniummonosulfates neutralisiert wird. Gegebenenfalls können auch andere Salze wie beispielsweise Natrium- oder Tri $\alpha$ thanolaminsalze eingesetzt werden; darüber hinaus können die  $\alpha$ -thoxylierungsprodukte gegebenenfalls einen höheren  $\alpha$ -thoxylierungsgrad aufweisen (beispielsweise 1 bis 5 Mol Äthylenoxid je Mol Alkohol).

Geeignete Äthanolmischungen weisen beispielsweise folgende Kettenlängen auf: 0,5%  $C_{10}$ , 33,6%  $C_{12}$ , 0,6%  $C_{13}$ , 61,1%  $C_{14}$ , 0,1%  $C_{15}$ , 3,6%  $C_{16}$  und 0,4% über  $C_{16}$ ; 39,9%  $C_{12}$ , 2,5%  $C_{13}$ , 51,9%  $C_{14}$ , 1,4%  $C_{15}$ , 3,4%  $C_{16}$  und 0,1% über  $C_{16}$ ; 31,2%  $C_{12}$ , 1,8%  $C_{13}$ , 61,2%  $C_{14}$ , 1,6%  $C_{15}$  und 3,6%  $C_{16}$ ; 0,8%  $C_{11}$ , 18,7%  $C_{12}$ , 24,2%  $C_{13}$ , 32,3%  $C_{14}$ , 20,0%  $C_{15}$  und 0,3%  $C_{16}$ . Diese Alkoholsulfate zeigen einen durchschnittlichen Gehalt an 10 bis 18 C-Atomen.

Als dritter wesentlicher Bestandteil wird den Flüssigwaschmitteln eine Verbindung zugesetzt, die entweder ein höheres tertiäres Alkylaminoxid oder ein Alkansäurealkanolamid als Schaumhemmer und/oder ein wasserlösliches organisches Monosulfonat mit 1 bis 4 C-Atomen ist. Die Aminoxide und Alkylolamide verbessern die Schaumeigenschaften durch Vergrösserung des Volumens und/oder Verbesserung der Schaumstabilität in Gegenwart von fetthaltigem Schmutz, während gleichzeitig die Gelbildung verringert wird. Andererseits reduzieren die niederen aliphatischen organischen Monosulfonate die Gelbildungseigenschaften wässriger Flüssigkeiten mit einem Gehalt an Olefinsulfonaten und Alkanolamiden oder Aminoxiden als Schaumverbesserer und, gegebenenfalls,  $\alpha$ -thoxylierten Alkylsulfaten als weiteren Tensiden.

Geeignete tertiäre Aminoxide als Schaumverbesserer entsprechen der allgemeinen Formel  $R_1R_2R_3N \rightarrow O$ , in der  $R_1$  eine Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 10 bis 20 C-Atomen und  $R_2$  und  $R_3$  jeweils Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Äthanol- oder Propanolgruppen bedeuten oder in der  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem mit dem Sauerstoff verbundenen Stickstoffatom eine Morpholinogruppe bilden. Geeignete höhere Alkylgruppen sind beispielsweise Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylgruppen sowie gemischte Alkylgruppen aus Kokosnussöl oder Talg. Die tertiären Aminoxide können durch Umsetzung von tertiären Aminen oder poly $\alpha$ -thoxylierten Aminen mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid in ungefähr äquimolaren Mengen in einem Reaktor, der für Temperaturstabilität sorgt, hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte, im Handel erhältliche tertiäre Aminoxide sind beispielsweise Bis-(2-hydroxyäthyl)-kokosalkylaminoxid, Bis-(2-hydroxyäthyl)-talgalalkylaminoxid und N-Kokosalkyl-morpholinoxid.

Alkansäurealkanolamide als Schaumverbesserer schliessen die Diäthanolamide von Alkansäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, äthoxylierten Monoäthanolamide und Monoäthanolamide von Alkansäuren mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 14 C-Atomen sowie Mischungen aus den genannten Diethanolamiden und äthoxylierten Monoäthanolamiden ein. Die bevorzugten Alkansäuren weisen die folgende Kettenlängenverteilung auf: maximal 1% C<sub>8</sub> bis C<sub>10</sub>, 71,2 ± 2% C<sub>12</sub>, 27,8 ± 2% C<sub>14</sub> und maximal 1% C<sub>16</sub>. Äthoxylierte Monoäthanolamide können durch Umsetzung von 1 Mol des entsprechenden Alkansäuremonoäthanolamids mit etwa 1 bis 4 und vorzugsweise 1 Mol Äthylenoxid in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Natriumhydroxid hergestellt werden. Bevorzugt eingesetzte Alkansäurediäthanolamide lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von etwa 1 Mol des Alkansäuremethylesters mit mehr als 1 Mol (beispielsweise mit einem Überschuss von 5 bis 10%) Diäthanolamin in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Natriummethylat und unter Anwendung von Wärme herstellen.

Die Alkanolamide werden als Schaumverbesserer im allgemeinen zusammen mit den waschaktiven Verbindungen, nämlich der Mischung aus Olefinsulfonat und äthoxylierten Alkylsulfonaten, eingesetzt, wobei das äthoxylierte Alkylsulfonat in Flüssigwaschmitteln mit einem Gehalt an C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkansäurediäthanolamiden wegfällt, wobei in diesem Fall das Gewichtsverhältnis von Olefinsulfonaten zu Alkanolamid 3 : 1 bis 1 : 1 und vorzugsweise 3 : 1 bis 1,5 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls können den Flüssigwaschmitteln geeignete Antigeliemittel zugesetzt werden, und zwar wasserlösliche Salze einer organischen Sulfonsäure, und zwar einer Monosulfonsäure mit 1 bis 4 C-Atomen. Bevorzugt eingesetzte Antigeliemittel sind Natrium-isethionat, Trinatriumsulfosuccinat oder Natrium-allylsulfonat. Ausser den Natriumsalzen können gegebenenfalls auch die wasserlöslichen Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Triäthanolammoniumsalze Anwendung finden.

Die Antigeliemittel werden vorzugsweise den Flüssigwaschmitteln mit einem Gehalt an Olefinsulfonaten und Alkansäureamiden oder Aminoxiden als Schaumverbesserer zugegeben, und zwar unabhängig davon, ob äthoxylierte Alkylsulfate vorliegen oder nicht. Besonders gute Resultate werden allerdings dann erzielt, wenn äthoxylierte Alkylsulfate in den bereits erwähnten bevorzugten Mengenteilen vorhanden sind.

Die Mischung aus wasserlöslichen Olefinsulfonaten und wasserlöslichen Alkyläthoxamersulfatsalzen macht 25 bis 35 Gew.-% des Gesamtflüssigwaschmittels aus.

Bei den bevorzugten Flüssigwaschmitteln mit einem Gehalt an einem schaumverbessernden Mittel, beträgt das Gewichtsverhältnis von Olefinsulfonaten zu Äthoxameralkylsulfaten meist 1,4 : 1 bis 0,9 : 1 und vorzugsweise 1,3 : 1 bis 1,1 : 1.

Der Gehalt an tertiären Aminoxiden in den die angegebene Tensidmischung enthaltenen Flüssigwaschmitteln beträgt 1,5 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, da sich hierbei eine verbesserte Schaumstabilität oder ein vergrössertes Schaumvolumen zeigt. Darüber hinaus liegt das Gewichtsverhältnis der Summe aus Olefinsulfonaten und Äthoxameralkylsulfaten zu Aminoxiden im allgemeinen im Bereich von 20 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise 15 : 1 bis 3,5 : 1.

In ähnlicher Weise beträgt der Gehalt an gemischten Alkansäurealkanolamiden in Mischungen mit der angegebenen Tensidmischung 1,0 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, da diese Menge ausreicht, um eine verbesserte Schaumstabilität oder ein verbessertes Schaumvolumen zu erzeugen. Das Gewichtsverhältnis der Summe aus Olefinsulfonaten und Äthoxamersulfatensiden zu Alkansäurealkanolamiden beträgt 40 : 1 bis 4 : 1 und vorzugsweise 30 : 1 bis 5 : 1.

Der Gehalt an Antigeliemitteln in den Flüssigwaschmitteln mit einem Gehalt an entweder Olefinsulfonaten oder Mischungen aus Olefinsulfonaten und äthoxylierten Alkylsulfo-

naten beträgt 1 bis 8 und vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% wie 4 Gew.-%, da diese Menge ausreicht, um die Neigung derartiger Mischungen zur Bildung von gelähnlichen Häuten zu verringern und die Wiederauflösung von jeglichen gebildeten gelartigen Formen zu verbessern. Hierbei zeigt sich ein bedeutender Vorteil gegenüber den Mischungen des Standes der Technik, bei denen die Gelbildung zu einem Verstopfen von Düsen oder Ausgüssen der Behälter führen kann. Bei Flüssigwaschmitteln ohne einen Gehalt an äthoxylierten Alkylsulfaten werden im allgemeinen Antigeliereigenschaften erhalten, wenn das Gewichtsverhältnis von Olefinsulfonaten zu Antigeliemitteln 16 : 1 bis 2 : 1, meist 7 : 1 bis 3 : 1 und vorzugsweise 4 : 1 beträgt.

Das Tensid oder die Tensidmischung und die weiteren Bestandteile wie Schaumverbesserer und/oder Antigeliemittel werden meist in einem wässrigen Medium unter Bildung eines homogenen flüssigen Produktes gelöst. Das wässrige Medium kann nur aus Wasser bestehen, wenn die Bestandteile alle ausreichend löslich oder dispersibel sind; gegebenenfalls wird eine Mischung aus Wasser und einem Lösungsvermittler wie beispielsweise C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Monoalkoholen, wasserlöslichen Salzen organischer sulfonierter oder sulfatierter hydrotroper Verbindungen oder deren Mischungen eingesetzt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Propanol oder Isopropanol und vorzugsweise Äthanol. Geeignete hydrotrope Verbindungen sind beispielsweise Alkylarylsulfonate mit bis zu 3 C-Atomen in der Alkylgruppe wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumtoluol-, -xylo- oder -cumolsulfonate. Als organische Sulfate mit hydrotropen Eigenschaften können die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Triäthanolammoniumsalze von C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>- Alkylsulfaten eingesetzt werden.

Der Gehalt an wässrigem Medium beträgt meist 30 bis 95 und vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-% des Gesamtwaschmittels. Bei Verwendung von alkoholischen Löslichkeitsvermittlern beträgt deren Konzentration im allgemeinen 1 bis 10 und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, während die hydrotropen Verbindungen in Mengen von im allgemeinen 0,5 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Flüssigwaschmittels, eingesetzt werden.

Durch Zugabe einer geeigneten Säure oder einer geeigneten alkalischen Verbindung kann der pH-Wert der Flüssigwaschmittelmischungen auf pH 6 bis 8 eingestellt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Flüssigwaschmittel 0,25 bis 3 und vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% eines wasserlöslichen substantiven Proteins, um eine Reizung der Haut an Fingern oder Händen beim Verbraucher zu verringern. Die Proteine sind chemisch gesehen niedermolekulare Polypeptide, die durch Hydrolyse von proteinhaltigen Materialien wie menschlichem oder tierischem Haar, Horn, Häuten, Hufen, Gelatine, Collagen oder ähnlichem erhalten werden. Während der Hydrolyse werden die Proteine langsam in die jeweiligen Polypeptide und Aminosäuren abgebaut, und zwar durch längeres Erhitzen mit Säuren wie beispielsweise Schwefelsäure, oder Alkalien wie beispielsweise Natriumhydroxid oder durch Behandlung mit Enzymen wie beispielsweise Peptidasen. Bei der Hydrolyse bilden sich zuerst hochmolekulare Polypeptide, die bei fortschreitender Hydrolyse langsam in einfachere und kleinere Polypeptide bis zu Tripeptiden, Dipeptiden und schliesslich Aminosäuren zerlegt werden. Hieraus ergibt sich, dass Polypeptide aus Proteinen eine komplexe Mischung darstellen, deren mittleres Molekulargewicht zwischen 120 (Aminosäuren) bis 20 000 variieren kann. Alle ausreichend hydrolysierten Polypeptide zeichnen sich durch ihre Wasserlöslichkeit aus. Bei Verwendung von Mischungen mit löslichen Proteinen werden vorzugsweise solche eingesetzt, die hydrolysiertes Collagen mit einem so geringen Molekulargewicht enthalten, dass sie vollständig in Wasser löslich, nicht gelierend und nicht denaturiert sind, wobei das mittlere Mole-

kulargewicht weniger als 15 000, vorzugsweise 500 bis 10 000 und, zur Erzielung optimaler Ergebnisse, 1000 beträgt.

Darüber hinaus können die erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel auch andere Verbindungen enthalten, die üblicherweise in Waschmitteln ohne einen Gehalt an Buildersalzen verwendet werden. So können beispielsweise zur Verbesserung der Schaumwirkung in weichem Wasser Wasserhärtesalze wie Magnesiumsulfat oder Calciumchlorid in Mengen von 0,5 bis 4 Gew.-% zugesetzt werden. Zum Sequestrieren von Metallionen wie Eisenionen im Waschwasser können Alkalicitrate, -glucuronate oder -aminopolycarboxylate in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% zugesetzt werden. Andere Zusätze wie beispielsweise optische Aufheller, Farbstoffe, Emollientien, Parfüms, Bakterizide oder ähnliche Verbindungen können in Mengen bis zu 2 Gew.-% zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften zugegeben werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemässen Flüssigwaschmittel unter bestimmten Umständen geringe Mengen anderer Tenside enthalten, wenn diese die hervorragenden Eigenschaften der Waschmittel nicht beeinträchtigen. Derartige Tenside werden meist in Mengen von wesentlich unter 10% und vorzugsweise unter 5% des Gesamttensidgehaltes der Mischung zugegeben. Geeignete Tenside können beispielsweise anionische, nichtionische, amphotere, zwitterionische oder polare nichtionische Tenside sein, da diese gute Wascheigenschaften und Netz- und Schaumeigenschaften sowie weitere günstige Eigenschaften aufweisen.

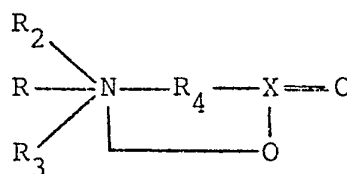
Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise die höheren einkernigen aromatischen Alkylsulfate wie die höheren Alkylbenzolsulfonate mit etwa 10 bis 16 C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette in der höheren Alkylgruppe wie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der höheren Alkylbenzolsulfonate, der höheren Alkyltoluolsulfonate, der höheren Alkylphenolsulfonate und höheren Naphthalinsulfonate. Ferner gehören hierher die Paraffinsulfonate mit etwa 10 bis 20 C-Atomen wie beispielsweise die primären Paraffinsulfonate, die durch Umsetzung langkettiger  $\alpha$ -Olefine mit Bisulfiten hergestellt werden oder Paraffinsulfonate, die die Sulfonatgruppe entlang der Paraffinkette verteilt enthalten, sowie Natrium- und Kaliumsulfonate höherer Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen wie Natrium-laurylsulfat und Natrium-talgalkoholsulfat, Natrium- und Kaliumsalze von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern mit 10 bis 20 C-Atomen in der Acylgruppe wie Methyl- $\alpha$ -sulfomyrisat oder Methyl- $\alpha$ -sulfotallowat, Ammoniumsulfate von Mono- oder Diglyceriden der höheren ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ ) Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure-monoglycerid-monosulfat, Natrium- und Kaliumsalze höherer Alkyl ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ )-Glycerinäthersulfonate und Natrium- oder Kaliumalkylphenol-polyäthoxy-äthersulfate mit etwa 1 bis 6 Oxyäthylgruppen je Molekül und etwa 8 bis 12 C-Atomen in den Alkylgruppen.

Andere geeignete anionische Tenside sind beispielsweise die  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Acylsarcosinate wie beispielsweise Natrium-lauroylsarcosinat, Natrium- und Kaliumsalze der Reaktionsprodukte aus höheren Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen im Molekül bei der Esterbildung mit Isäthionsäure oder die Natrium- und Kaliumsalze von  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Acyl-N-methyl-auriden wie beispielsweise Natrium-cocoyl-methyltaurat und Kalium-stearoyl-methyl-taurat. Andere geeignete Tenside sind beispielsweise nichtionische Verbindungen, die meist Kondensationsprodukte organischer aliphatischer oder alkyaromatischer hydrophober Verbindungen mit hydrophilen Äthylenoxidgruppen darstellen. In der Praxis können alle hydrophoben Verbindungen mit einer Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder Amino-Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom am Stickstoff mit Äthylenoxid oder mit dessen Polyhydratationsprodukt, Polyäthylenglykol, unter Bildung eines nichtionischen Tensids kondensiert werden. Darüber hinaus kann die Länge der Polyäthoxykette so eingestellt werden, dass sich das gewünschte

Gleichgewicht zwischen hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften einstellt.

Geeignete nichtionische Tenside sind die Polyäthylenoxidkondensationsprodukte mit 1 Mol Alkylphenol mit etwa 6 bis 12 C-Atomen in gerader oder verzweigter Kette in der Alkylgruppe mit etwa 5 bis 30 Mol Äthylenoxid oder beispielsweise das Kondensationsprodukt aus Lauryl-myristylalkohol mit etwa 16 Mol Äthylenoxid.

Nichtionische Tenside der Handelsmarken «Pluronic» werden durch Kondensieren von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base hergestellt, die ihrerseits durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol erhalten wurde. Das Molekulargewicht des hydrophoben Anteils des Moleküls beträgt etwa 950 bis 4000 und vorzugsweise 1200 bis 2500. Die Addition von Polyoxyäthylengruppen an den hydrophoben Teil führt zu einer Steigerung der Löslichkeit des Gesamtmoleküls. Das Molekulargewicht der Blockpolymere variiert von 1000 bis 15 000; der Polyäthylenoxidgehalt kann etwa 20 bis 80 Gew.-% betragen. Günstig verwendbar sind auch zwitterionische Tenside wie Betaine und Sulfobetaine der allgemeinen Formel:

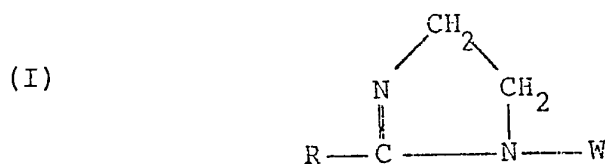


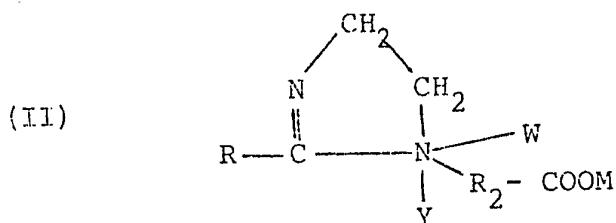
in der R eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis 18 C-Atomen, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis 4 C-Atomen, R<sub>4</sub> eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis 4 C-Atomen und X entweder C oder S=O bedeuten. Die Alkylgruppen können eine oder mehrere Amido-, Äther- oder Polyätherbindungen enthalten oder nichtfunktionelle Substituenten wie Hydroxy- oder Halogengruppen aufweisen, die den hydrophoben Charakter der Gesamtgruppe nicht wesentlich verändern. Wenn X gleich C ist, wird das Tensid ein Betain genannt; wenn X S=O bedeutet, wird das Tensid ein Sulfobetain oder Sultain genannt. Bevorzugt eingesetzte Betaine oder Sulfobetaine sind beispielsweise 1-(Lauryl-dimethylammonio)-acetat, 1-(Myristyl-dimethylammonio)-propan-3-sulfonat und 1-(Myristyl-dimethyl-ammonio)-2-hydroxypropan-3-sulfonat.

Bei den polaren nichtionischen Tensiden enthält die hydrophile Gruppe eine semipolare Bindung zwischen zwei Atomen wie beispielsweise As  $\rightarrow$  O oder S  $\rightarrow$  O. Zwar liegt zwischen den zwei direkt miteinander verbundenen Atomen eine Ladungstrennung vor, aber das Gesamtmolekül trägt keine Ladung und dissoziiert deshalb nicht in Ionen.

Geeignete polare nichtionische Tenside sind beispielsweise die offenkettigen aliphatischen Phosphinoxide der allgemeinen Formel  $R_1R_2R_3P \rightarrow O$ , in der R<sub>1</sub> eine Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten.

Verwendbare ampholytische Tenside sind beispielsweise die Alkyl- $\beta$ -aminopropionate  $RN(H)C_2H_4COOM$ , die Alkyl- $\beta$ -iminodipropionate  $RN(C_2H_4CO_2M)_2$  und die langkettigen Imidazolderivate der folgenden Formeln:





in der R eine azyklische Gruppe mit etwa 7 bis 17 C-Atomen, W R<sub>2</sub>OH, R<sub>2</sub>COOM oder R<sub>2</sub>OR<sub>2</sub>COOM, Y OH<sup>-</sup>, R<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R<sub>2</sub> eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sub>3</sub> eine Alkyl-, Alkylaryl- oder Fettacylglyceridgruppe mit 6 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppierung und M ein wasserlösliches Kation wie beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium oder Alkylolamin bedeuten.

Tenside der Formel I sind im Band II von «Surface Active Agents and Detergents» und Tenside der Formel II in zahlreichen Patenten beschrieben. Die azyklischen Gruppen können beispielsweise von Kokosölfettsäuren (einer Mischung von Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen), von Laurinfettsäure oder Oleinfettsäure stammen, wobei die bevorzugten Gruppen C<sub>7</sub>-bis C<sub>17</sub>-Alkylgruppen sind. Geeignete Tenside dieser Art sind beispielsweise Natrium-N-lauryl-β-aminopropionat, Dinatrium-N-lauryl-iminodipropionat und das Dinatriumsalz der 2-Laurylcycloimidium-1-hydroxy-1-äthoxyäthansäure-1-äthansäure.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich alle Konzentrationsangaben auf Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Aus den folgenden Bestandteilen wurde ein Flüssigwaschmittel hergestellt:

Bestandteile	%
Natrium-α-olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Ammoniumalkohol-sulfat**	13,8
Bis-2-hydroxyäthyl-cocosalkylamin-oxid	4,0
Natrium-isäthionat	5,0
Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure, Trinatriumsalz («Hydroxy-EDTA»)	0,08
Wasserlösliches Protein***	1,0
Äthanol	6,0
Wasser	q.s.
	100,0

\* Mischung aus 50 bis 70% Alkenylsulfonaten, 20 bis 40% Hydroxyalkansulfonaten und 5 bis 12% Hydroxyalkandisulfonaten und Alkandisulfonaten, die durch Sulfurierung einer C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-Olefinmischung mit maximal 2,0% C<sub>12</sub>, 66,2 ± 2,0%, C<sub>14</sub>, 33,4 ± 2% C<sub>16</sub>, einer durchschnittlichen Kohlenstoffkettenlänge

von 14,6, einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 205, einem Verhältnis von α-Olefinen zu Vinylidenolefinen von 6,4 : 1 und einem Verhältnis von α-Olefinen zu internen Olefinen von 9,6 : 1 hergestellt wurde.

\*\* Äthoxyliertes Ammonium-C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-alkohol-triäthoxymer-sulfat mit folgender Kettenverteilung: 0,8% C<sub>11</sub>, 18,7% C<sub>12</sub>, 24,2% C<sub>13</sub>, 32,3% C<sub>14</sub>, 20,0% C<sub>15</sub> und 0,3% C<sub>16</sub>. Das durchschnittliche Molekulargewicht beträgt 436.

\*\*\* Teilweise hydrolysiertes Collagenprotein mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000.

Olefin-sulfonat, Wasser und Alkohol werden zusammengegeben und mit geringer Geschwindigkeit bei Zimmertemperatur gerührt. Zu dieser Mischung werden in der angegebenen Reihenfolge die vorgeschriebenen Mengen an Bis-2-hydroxyäthyl-cocosalkylamin-oxid, Natrium-isäthionat, Magnesiumsulfat, Hydroxy-EDTA und Ammoniumäthoxyalkoholsulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) zugegeben. Die Mischung wird etwa fünf Minuten oder länger gerührt, bis sie homogen geworden ist. Durch Zugabe von Säure oder Lauge, falls notwendig, wird der pH der Mischung auf 7,3 ± 0,3 eingestellt. Dann wird die angegebene Menge an Handpflegemittel zugesetzt. Anschließend können, falls gewünscht, Farbstoffe und Parfüms zugesetzt werden. Falls notwendig, kann die Mischung dann filtriert werden, wobei sich ein klares Produkt ergibt, das für die zukünftige Verwendung gelagert wird.

#### Beispiel 2

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wurde aus den angegebenen Bestandteilen ein Flüssigwaschmittel hergestellt:

Bestandteile	%
Natrium-α-olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Ammoniumalkohol-sulfat**	13,8
Bis-2-hydroxyäthyl-talgalkylamin-oxid	4,0
Natrium-isäthionat	5,0
«Hydroxy-EDTA»	0,08
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0
Wasserlösliches Protein***	1,0
Äthanol	6,0
Wasser	q.s.
	100,0

\*, \*\* und \*\*\* entsprechen den in Beispiel 1 beschriebenen Verbindungen.

#### Beispiele 3 bis 7

Flüssigwaschmittel mit einem Gehalt an tertiären Aminoxiden als Schaumverbesserer wurden wie folgt hergestellt:

Bestandteile					
	3	4	% 5	6	7
Natrium- $\alpha$ -olefin- (C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Alkohol-ammonium-sulfat**	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Bis-2-hydroxyäthyl- talgalkylaminoxid	-	-	-	6,0	8,0
Bis-2-hydroxyäthyl- cocosalkylamin-oxid	2,0	6,0	8,0	-	-
Laurinsäure-myristinsäure- monoäthanolamid***	2,0	-	-	-	-
Natrium-xylo-sulfonat	1,6	-	-	-	-
Natrium-isäthionat	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
«Hydroxy-EDTA»	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasserlösliches Protein	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Äthanol	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Wasser	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\*, \*\* und \*\*\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\* Hergestellt durch umsetzen von 1 Mol Laurinsäure-myristinsäure mit einem Mol Monoäthanolamin bei erhöhter Temperatur. Die Acylgruppe enthält etwa maximal 1% C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, 71,2  $\pm$  2,0% C<sub>12</sub>, 27,8  $\pm$  2,0% C<sub>14</sub> und maximal 1% C<sub>16</sub>.

Die Flüssigwaschmittel der Beispiele 1 bis 7 weisen eine gute Schaumkraft und gute Schaumeigenschaften auf, sie zeigen eine hervorragende Waschkraft, biologische Abbaubarkeit, Lagerfähigkeit, geringe Toxizität, gute Viskosität, geringe Neigung zur Gelbildung und eine schnelle Wiederauflösung eines gegebenenfalls gebildeten Gels. Diese Eigenschaften werden besonders von Mischungen erzielt, die Mischungen aus Aminoxiden und Amiden als Schaumverbesserer wie beispielsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>- und vorzugsweise C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkansäuremonoäthanolamide und Diäthanolamide und äthoxylierte Alkansäuremonoäthanolamide mit etwa 1 bis 5 Mol Äthylenoxid enthalten. Diese Amide können anstelle eines Teils der Aminoxide eingesetzt werden; also etwa 20, 40 oder 60% der Aminoxide können durch entsprechende Gewichtsmengen eines oder mehrerer der vorgenannten Amidschaumverbesserer ersetzt werden. Beispiel 3 zeigt derartige Mischungen.

#### Beispiel 8 bis 10

Bestandteile			
	8	% 9	10
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	19,0	16,0	13,0
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Alkohol-ammonium-sulfat**	12,0	15,0	18,0
Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	5,0	5,0	5,0
Äthanol	8,0	8,0	8,0
Wasser	q.s.	q.s.	q.s.
	100,0	100,0	100,0

\* und \*\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\*\* Hergestellt durch Umsetzung von 1 Mol Laurinsäure-myristinsäure-methylester mit 1,2 Mol Diäthanolamin in Gegenwart von Natriummethylat. Die Acylgruppe weist maximal etwa 1% C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, 71,2  $\pm$  2,0% C<sub>12</sub>, 27,8  $\pm$  2,0% C<sub>14</sub> und maximal 1% C<sub>18</sub>-Ketten auf.

Olefin-sulfonat, Wasser und Alkohol werden zusammengegeben und mit geringer Geschwindigkeit bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung werden dann die angegebenen Mengen Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid und äthoxyliertes C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkohol-ammoniumsulfat zugegeben. Die Mischung wird dann fünf Minuten oder länger gerührt, bis sie klar geworden ist. Durch Zugabe von Lauge oder Säure wird der pH der Mischung auf 7,3  $\pm$  0,3 eingestellt. Falls notwendig kann die Mischung anschliessend unter Bildung eines klaren Produktes 40 filtriert werden, das dann für weitere Verwendung gelagert wird.

Die Mischungen der Beispiele 8 bis 10 wurden auf ihre Neigung zur Gelbildung und Fähigkeit, zur Wiederauflösung des gebildeten Gels wie folgt untersucht:

Etwa 100 ml von jedem Flüssigwaschmittel der Beispiele 8 bis 10 wurden in eine Flasche eingefüllt, die anschliessend versiegelt und in ein Bad mit einer konstanten Temperatur von -3,9 °C eingesetzt wurden. Nach drei Tagen wurden die Flaschen entnommen und visuell auf die Menge des gebildeten Gels untersucht. Anschliessend wurden die Flaschen bei Zimmertemperatur hingestellt und überprüft, wie lange Zeit zur Wiederauflösung des gebildeten Gels erforderlich war.

Gelbildung führt zu einem Verstopfen der Ausgüsse oder Düsen der Abgabebehälter, in welche die Flüssigkeit abgepackt wird.

Weiterhin wurde untersucht, wie viele Teller durch die Waschmittel bei Verwendung der «Miniature Dishwashing Evaluation Method» (Journal of the American Oil Chemists Society, Band 43, Nr. 10, Seiten 576-580) gewaschen werden konnten. Bei diesem Verfahren werden zwei Uhrgläser verschiedener Grösse, die mit einer gewogenen Menge eines fett-haltigen Schmutzes beschmutzt sind (sogenannte mini-plates) in einer Lösung des untersuchenden Waschmittels gewaschen, wobei die Schaumkraft der Lösung als Mass der Anzahl der gewaschenen Mini-plates vor der Erschöpfung der Schaumbildung angegeben wird.

Die mit den Lösungen der Beispiele 8 bis 10 erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle A zusammengestellt:



Tabelle A

	Verhältnis Olefin- sulfon- at : Äthoxysulfat	% Gel- bildung	Zeit zur Wiederauf- lösung des Gels	Anzahl ge- waschener Teller bei 50 ppm
Beispiel 8	1,6 : 1	6,0	18 h	36
Beispiel 9	1,1 : 1	0,5	18 h	36
Beispiel 10	0,7 : 1	9,5	6 d	37

Aus den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Neigung der erfindungsgemässen Mischungen, eine unerwünschte gelähnliche Haut zu bilden, überraschend klein ist und dass die Anzahl der gewaschenen Teller wesentlich grösser ist.

Aus den folgenden Beispielen lassen sich besonders günstige Mischungen mit hervorragenden Reinigungseigenschaften entnehmen:

## Beispiel 11

Aus den angegebenen Bestandteilen wurde ein Flüssigwaschmittel hergestellt:

Bestandteile	%
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> )-Alkohol- ammonium-sulfat**	13,8
Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	3,0
Laurinsäure-myristinsäure- monoäthanolamid****	1,5
Natrium-xylosulfonat	1,2
Natrium-isäthionat	4,0
Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure, Trinatriumsalz («Hydroxy-EDTA»)	0,08
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0
Wasserlösliches Protein***	1,0
Äthanol	6,0
Wasser	q.s.
	100,0

## Beispiele 13 bis 16

Bestandteile	%			
	13	14	15	16
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )- sulfonat*	16,1	16,1	16,1	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> )- Alkohol-ammonium-sulfat**	13,8	13,8	13,8	13,8
Laurinsäure-myristinsäure- diäthanolamid*****	1,0	3,0	4,0	6,0
«Hydroxy-EDTA»	0,2	0,2	0,2	0,2
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0	1,0	1,0	1,0
Natrium-isäthionat	5,0	5,0	5,0	5,0
Wasserlösliches Protein***	1,0	1,0	1,0	1,0
Äthanol	3,0	3,0	3,0	3,0
Wasser	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	100,0	100,0	100,0	100,0

\*, \*\* und \*\*\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

\*, \*\* und \*\*\* entsprechend Beispiel 1  
\*\*\*\* entsprechend Beispiel 3 bis 7  
\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

## 5 Beispiel 12

Nach den in den Beispielen 8 bis 10 beschriebenen Verfahren wurde ein Flüssigwaschmittel aus den angegebenen Bestandteilen hergestellt:

Bestandteile	%
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	16,1
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> )-Alkohol- ammonium-sulfat**	13,8
Laurinsäure-myristinsäure- diäthanolamid*****	3,0
Laurinsäure-myristinsäure- monoäthanolamid****	2,0
Natrium-xylosulfonat	1,6
Natrium-isäthionat	4,0
«Hydroxy-EDTA»	0,08
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0
Wasserlösliches Protein***	1,0
Äthanol	6,0
Wasser	q.s.
	100,0

\*, \*\*, \*\*\* entsprechend Beispiel 1  
\*\*\*\* entsprechend Beispiel 3 bis 7  
\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

35 Wie bereits bei den Beispielen 11 und 12 angedeutet, können bestimmte Mengen Monoäthanolamid zu den Mischungen anstelle des Diäthanolamids zugesetzt werden, vorausgesetzt, dass das Monoäthanolamid nicht mehr als 55% und vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-% der Gesamtmenge der Alkanolamide als Schaumverbesserer ausmacht.

## Beispiel 17 bis 24

Nach den in Beispiel 11 und 12 beschriebenen Verfahren wurden die folgenden Flüssigwaschmittel hergestellt:

Bestandteile	%							
	17	18	19	20	21	22	23	24
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat* Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Alkohol-ammonium-sulfat**	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Äthoxyliertes Kokosalkyl-monoäthanolamid (EtO)	1,0	2,0	3,0	4,0				
Äthoxyliertes Laurinsäuremonoäthanolamid (EtO)					1,0	2,0	3,0	4,0
«Hydroxy-EDTA» Magnesiumsulfat-heptahydrat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Natrium-isäthionat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasserlösliches Protein***	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Äthanol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\*, \*\* und \*\*\* entsprechend Beispiel 1

Die Notwendigkeit, das Verhältnis von Olefinsulfonat zu Alkansäurediäthanolamiden im Bereich von etwa 3 : 1 bis 1 : 1 bei Verwendung der bevorzugten Diäthanolamide und einzig des Olefinsulfonates als Tensid einzustellen, ergibt sich aus den Beispielen 25 bis 26.

## Beispiele 25 bis 26

Bestandteile	%	
	25 (vgl.)	26
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	22,48	22,48
Laurinsäure-myristinsäure-mono-äthanolamid****	2,25	-
Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	5,25	7,50
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0	1,0
Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure	0,2	0,2
Natrium-xylo-sulfonat	1,8	-
Natrium-isäthionat	5,0	5,0
Ammonium-cumol-sulfonat	6,667	6,667
Äthanol	-	3,0
Wasser	q.s.	q.s.
	100,0	100,0

\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\* entsprechend Beispiel 3 bis 7

\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

Das Waschmittel gemäss Beispiel 25 ist ein Waschmittel zu Vergleichszwecken, denn bezogen auf die Gesamtmenge an Diäthanolamid und Monoäthanolamid der Laurinsäure-myristinsäure enthält diese mehr als 25%, nämlich 29,4% an dem entsprechenden Monoäthanolamid.

Bei der Herstellung dieser flüssigen Waschmittel werden das Olefinsulfonat, das Wasser und gegebenenfalls Äthanol zusammen mit geringer Geschwindigkeit bei Raumtemperatur gerührt. Diese Mischung wird mit den angegebenen Mengen an Laurinsäure-myristinsäure-mono- und/oder-diäthanolamid versetzt. Die Mischung wird dann fünf Minuten oder länger gerührt, bis sie klar geworden ist. Der pH der Mischung wird durch Zugabe von Lauge oder Säure auf  $7,3 \pm 0,3$  eingestellt. Falls notwendig kann die Mischung filtriert werden, wobei sich ein klares Produkt bildet, das zur weiteren Verwendung gelagert wird.

Mit Hilfe der «Miniature Dishwashing Evaluation Method» wurde die Anzahl von Teller oder Platten bestimmt, die mit den Waschmitteln gewaschen werden können:

Tabelle B

Anzahl gewaschener Teller	25	26
0 ppm	32	29
50 ppm	34	38
150 ppm	33	37

Beim Vergleich der Geschirrwäscheigenschaften dieser Mischungen zeigt sich deutlich, dass Mischungen mit einem hohen Anteil an Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid, ausser in extrem weichen Wässern, besser sind als solche Mischungen, die einen geringen Anteil an Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid enthalten.

## Beispiel 27 bis 28

Aus den angegebenen Bestandteilen wurden nach den Verfahren in Beispiel 25 und 26 Flüssigwaschmittel hergestellt:

Bestandteile	%	
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	22,5	17,9
Laurinsäure-myristinsäure-monoäthanolamid****	2,25	1,8
Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	6,25	10,0
Natrium-xyloisulfonat	1,8	1,4
Ammonium-cumolsulfonat	6,667	6,667
«Hydroxy-EDTA»	0,2	0,2
Natrium-isäthionat	5,0	5,0
Magnesiumsulfat-heptahydrat	1,0	1,0
Wasser	q.s.	q.s.
	100,0	100,0

\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\* entsprechend Beispiel 3 bis 7

\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

Auch diese Mischungen aus Beispiel 27 und 28 wurden mit den untenstehenden Ergebnissen nach der «Miniature Dish-washing Evaluation Method» untersucht:

Tabelle C

Anzahl der gewaschenen Teller	27	28
0 ppm	32	36
50 ppm	35	40
150 ppm	34	38

Auch hier zeigt sich wieder, dass Mischungen mit einem hohen Anteil an Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid überraschenderweise stark verbesserte Wascheigenschaften im Gegensatz zu der Lehre beispielsweise der US-PS 3 332 878 aufweisen, in der dargelegt wurde, dass Diäthanolamide «schlechte Resultate» ergeben. Weiterhin zeigt sich, dass geringe Mengen Monoäthanolamide zu den Waschmitteln zugesetzt werden können, vorausgesetzt, dass die Monoäthanolamide nicht mehr als 25 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% wie beispielsweise 15% des Gesamtgehaltes an Alkanolamiden als Schaumverbesserer ausmachen.

Aus den folgenden Beispielen 29 und 30 lässt sich die günstige Wirkung von Antigelmitteln in Flüssigwaschmitteln mit einem Gehalt an Olefinsulfonaten entnehmen:

## Beispiel 29 bis 30

Bestandteile	%	
5 Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	22,0	22,0
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Alkohol-ammonium-sulfat**	12,0	12,0
10 Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	5,0	5,0
Trinatrium-sulfosuccinat	-	3,2
Magnesiumsulfat-heptahydrat	2,0	2,0
Natrium-gluconat	0,1	0,1
Natrium-citrat	0,2	0,2
15 Äthanol	6,0	6,0
Wasser	q.s.	q.s.
	100,0	100,0

\* und \*\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

Olefinsulfonat, Wasser und Alkohol werden zusammengegeben und mit geringer Geschwindigkeit bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung werden in der angegebenen Reihenfolge Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid, Trinatrium-sulfosuccinat, Magnesiumsulfat, Natriumgluconat, Natriumcitrat und das äthoxylierte Alkohol (C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)-ammoniumsulfat zugegeben. Die Mischung wird fünf Minuten oder länger gerührt, bis sie gleichmässig geworden ist. Durch Zugabe von 25 Säure oder Lauge wird der pH der Mischung auf  $7,3 \pm 0,3$  eingestellt, dann wird abschliessend die angegebene Menge an Proteinhydrolysat zugesetzt. Dann können gegebenenfalls 30 Farbstoffe und Parfüms zugefügt werden. Falls notwendig wird die Mischung unter Bildung eines klaren Produktes filtriert, das 35 dann für die weitere Verwendung gelagert wird.

Die Mischungen der Beispiele 29 und 30 wurden wie folgt zur Feststellung der Wirkung des Antigelmittels und der Auswirkung auf die Gelbildung untersucht: 1 ml der flüssigen Mischung wurde eine Glasplatte hinunterlaufen gelassen, und 40 zwar offen zur Atmosphäre hin, wobei die Platte in einem Winkel von 30° zur Horizontalen gehalten wurde. Dann wurde die zurückgelegte Wegstrecke der Mischung ausgemessen und die Flieseigenschaften (geradlinig oder wellig) beobachtet.

Eine wellige Fließbewegung zeigt an, dass Gelbildung eintritt, während bei einer gradlinigen Fließbewegung keine oder 45 eine nur geringe Gelbildung eingetreten ist. Die zurückgelegte Entfernung ist somit ein Mass für die Neigung zur Gelbildung. In der folgenden Tabelle D sind die Ergebnisse, die die relative Neigung zur Gelbildung anzeigen, zusammengestellt:

Tabelle D

	zurückgelegte Entfernung	Flieseigenschaften
55 Beispiel 29	29,4 cm	letzte 19 cm wellig
Beispiel 30	58,7 cm	gerade

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe von Trinatrium-sulfosuccinat die Gelbildung verringert wird.

## Beispiel 31 bis 35

Aus den angegebenen Bestandteilen wurden Flüssigwaschmittel hergestellt und entsprechend dem Verfahren in Beispiel 29 und 30 untersucht:

Bestandteile	%				
	31	32	33	34	35
Natrium- $\alpha$ -olefin-(C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> )-sulfonat*	19,6	19,6	19,6	19,6	19,6
Äthoxyliertes (C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> ) Alkohol-ammonium-sulfat**	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Laurinsäure-myristinsäure-diäthanolamid*****	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Trinatrium-sulfosuccinat	-	1,6	3,2	4,8	4,8
Äthanol	8,0	7,0	7,0	7,0	5,0
Wasser	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\* und \*\* entsprechend Beispiel 1

\*\*\*\*\* entsprechend Beispiel 8 bis 10

Tabelle E

	zurückgelegte Entfernung	Fliesseigenschaften
Beispiel 31	38,0 cm	letzte 22,8 cm wellig
Beispiel 32	42,2 cm	letzte 22,8 cm wellig
Beispiel 33	50,7 cm	letzte 22,8 cm wellig
Beispiel 34	72,3 cm	gerade
Beispiel 35	59,1 cm	gerade

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zusatz verschieden grosser Mengen Trinatrium-sulfosuccinat die Neigung zur Gelbildung deutlich verringert wird.

Aus den Beispielen 1 bis 7 und 11 bis 28 sind andere Mischungen mit einem Gehalt an Antigelmitteln zu entnehmen.