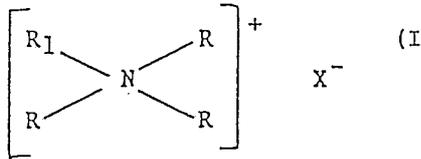


PATENTANSPRÜCHE

1. Zum Waschen und Weichmachen von Textilien in einem wässrigen Waschmedium geeignete flüssige Waschmittelzusammensetzung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) nichtionischem Tensid;

b) einer quaternären Ammoniumverbindung als kationischem Textilweichmacher entsprechend der Formel

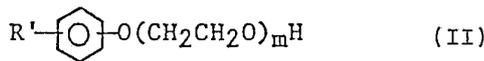


worin R₁ ein langkettiger aliphatischer Rest mit 16–22 Kohlenstoffatomen ist, die drei R's jeweils unabhängig voneinander für niedrigere Alkylreste stehen, die durch Hydroxy substituiert sein können, und X ein salzbildendes Anion bedeutet;

c) einem anionischen Tensid in etwa der gleichen Menge wie der kationische Textilweichmacher (b), wobei das anionische Tensid ein mit linearem C₈–C₂₆-Alkyl substituiertes aromatisches Sulfonat ist und

d) einem flüssigen Träger.

2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid (a) aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln I und II



ausgewählt ist, worin R eine primäre oder sekundäre, geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, R' ein primäres oder sekundäres Alkyl mit 4 bis 12, vorzugsweise mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und n und m jeweils einen Durchschnittswert darstellende Zahlen von 3 bis 200 sind.

3. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetall- und Ammoniumsalzen von linearen C₁₀–C₁₆-Alkylbenzolsulfonaten, linearen C₁₀–C₁₆-Alkyltoluolsulfonaten, linearen C₁₀–C₁₆-Alkylphenolsulfonaten und linearen C₁₀–C₁₆-Alkyl-naphthalinsulfonaten ausgewählt ist.

4. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Gewichtsmenge an Aktivbestandteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelzusammensetzung von

(a) 1 bis 40% nichtionischem Tensid,

(b) 1 bis 20% kationischem Textilweichmacher,

(c) 1 bis 20% anionischem Tensid in etwa der gleichen Menge wie der kationische Textilweichmacher (b), wobei der Rest Waschmittelhilfsstoffe und flüssiger Träger sind.

5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (a):(b) 1:1 bis 5:1 und das Gewichtsverhältnis von (b):(c) 1,3:1 bis 1:1,3 ist.

6. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem mindestens einen Zusatzstoff der Gruppe aus schmutztragenden Substanzen, die Wiederausfällung verhindernden Substanzen, optischen Aufhellern, Farbstoffen, Pigmenten, Bläuungsmitteln, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, pH-Modifizierern, pH-Puffern, Bakteriziden, Fungiziden, Schutzstoffen, Bleichmitteln, Bleichmittelstabilisatoren, Bleichmittelaktivatoren und Duftstoffen enthält.

7. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein aliphatischer Alkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Höheralkylphenol

mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, ethoxyliert mit 5 bis 50 Molen Ethylenoxid ist; dass der kationische Textilweichmacher aus der Gruppe aus

Taltrimethylammoniumchlorid,

5 Hydriertemtaltrimethylammoniumchlorid,

Stearyltrimethylammoniumchlorid,

Stearyltriethylammoniumchlorid,

Cetyltrimethylammoniumchlorid,

Sojatriethylammoniumchlorid,

10 Stearyldimethylethylammoniumchlorid,

Talddiisopropylmethylammoniumchlorid und den entsprechenden Sulfaten, Methosulfaten, Ethosulfaten und Bromiden ausgewählt ist;

dass das anionische Tensid aus der Gruppe aus C₁₀–C₁₄ linearen

15 Alkylbenzolsulfonaten ausgewählt ist und

dass der flüssige Träger ein wässriges Medium ist, das bis zu 20 Gew.-% niederes Alkanol, niederes Diol oder Polyol als ergänzendes Lösungsmittel enthält.

8. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 3, gekennzeichnet dadurch

(a) 10 bis 30% nichtionisches Tensid,

(b) 5 bis 10% kationischen Textilweichmacher,

(c) 5 bis 10% anionisches Tensid und

20 (d) als Rest Waschmittelzusatzstoffe, und einen wässrigen flüssigen Träger, wobei

das Gewichtsverhältnis von (a):(b) 1,1:1 bis 4,5:1 und das

Gewichtsverhältnis von (b):(c) 1,1:1 bis 1:1,1 ist.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine zum Waschen und Weichmachen von Textilien in einem wässrigen Waschmedium geeignete flüssige Waschmittelzusammensetzung. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zum Reinigen und Weichmachen von Textilien im Waschgang eines Waschprogramms eingesetzt werden. Die genannte Zusammensetzung hat antistatische Eigenschaften. Sie enthält ein nichtionisches Tensid, eine wasserdispersierbare kationische monohöheralkylquaternäre Ammoniumverbindung als Weichmacher, ein C₈–C₂₆-Alkyl substituiertes aromatisches Sulfonat als anionisches Tensid und einen flüssigen Träger.

Behandlungsmittel zur Verbesserung von Weichheit und der taktile Eigenschaften von Textilien sind bekannt.

Beim Waschen im Haushalt werden die Textilweichmacher dem Spülwasser meist während des Spülgangs zugesetzt, der eine Dauer von nur etwa 2 bis 5 Minuten hat, weshalb der Verbraucher gezwungen ist, das Waschprogramm zu überwatchen oder andere Vorkehrungen zu treffen, um den Textilweichmacher zur rechten Zeit zuzugeben. Hierzu ist es notwendig, dass sich der Verbraucher entweder kurz vor oder zu Beginn des Spülgangs des Waschprogramms zur Waschmaschine begibt, was natürlich lästig ist. Ausserdem muss man speziell darauf achten, eine geeignete Menge an Textilweichmacher zu verwenden, um eine Überdosierung zu vermeiden, welche die Textilien durch Ablagerung eines fettigen Films auf der Stoffoberfläche wasserabstossend machen kann oder sie bis zu einem gewissen Grad vergilben lässt.

Zur Lösung dieser Probleme wurde bereits die Verwendung von Textilweichmachungsmitteln vorgeschlagen, die mit üblichen Waschmitteln verträglich sind und daher mit diesen in einer einzigen Packung kombiniert und während des Waschganges des Waschprogramms verwendet werden können. Beispiele für derartige im Waschgang zuzugebende stoffweichmachende Zusammensetzungen sind in US-PS 3 351 438, 3 660 286 und 3 703 48⁶ angegeben. Diese im Waschgang zuzusetzenden Textilweichmachungszusammensetzungen enthalten eine kationische quaternäre Ammoniumverbindung als Textilweichmacher und zusätzliche

Bestandteile, welche die weichmachenden Verbindungen mit den üblichen Waschmitteln verträglich machen.

Es ist jedoch auch bekannt, dass die entweder als Bestandteil einer Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzung oder als Weichmacher im Waschgang zugesetzten kationischen weichmachenden Verbindungen die aufhellende ebenso wie die reinigende Wirkung des Waschmittels beeinträchtigen. Das hat zu Versuchen geführt, diese Beeinträchtigung in Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzungen durch Anwendung von nichtionischen Tensiden, höheren Konzentrationen an Aufhellern, Carboxymethylcellulose, Vergilbung verhindernden Verbindungen, Bläuungsmitteln usw. bis zu einem gewissen Grad auszugleichen. Jedoch wurden nur geringe Verbesserungen bei im Waschgang anzuwendenden weichmachenden Zusammensetzungen erzielt, bei denen eine Vielzahl von Tensiden verwendet wird, von denen die meisten anionisch sind.

Es gibt eine Reihe von Veröffentlichungen über Waschmittelzusammensetzungen, die kationische Weichmacher einschliesslich der quaternären Ammoniumverbindungen und nichtionische Tenside enthalten. Repräsentativ hierfür sind US-PS 4 264 457, 4 239 659, 4 259 217, 4 222 905, 3 951 879, 3 360 470, 3 351 483, 3 644 203 usw. Ausserdem sind in US-PS 3 537 993, 3 583 912, 3 983 079, 4 203 872 und 4 264 479 speziell Kombinationen aus nichtionischem Tensid, kationischem Textilweichmacher und einem anderen ionischen Tensid oder Modifizierungsmittel wie zwitterionischen Tensiden, amphoteren Tensiden und dergleichen beschrieben.

Obwohl viele dieser bekannten Formulierungen unter vielen verschiedenen Bedingungen zufriedenstellende Reinigung und/oder Weichmachung ermöglichen, haben sie doch die Nachteile, dass sie keine hinreichende Weichmachung, z.B. vergleichbar der von im Spülgang zugesetzten Weichmachungsmitteln gewährleisten.

In US-PS 3 920 565 wird eine flüssige, im Spülgang zuzusetzende Weichmachungszusammensetzung vorgeschlagen, die 2 bis 15% eines kationischen Weichmachers oder Weichmachungsmittels und 0,5 bis 4,0% eines Alkalimetallsalzes einer Fettsäure mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen (Seife) und gegebenenfalls bis zu 2% eines nichtionischen Emulgators enthält, wobei der Rest Wasser ist. Die Dihöheralkyldimethylammoniumchloride sind die bevorzugten kationischen Verbindungen, obwohl auch monohöheralkylquaternäre Verbindungen erwähnt werden.

In der Fachwelt wird allgemein angenommen, dass die monohöheralkylquaternären Ammoniumverbindungen, wie z.B. Stearyltrimethylammoniumchlorid, das relativ wasserlöslich ist, weniger wirksame Weichmacher sind als die kationischen quaternären Dihöheralkylweichmacher (siehe beispielsweise US-PS 4 236 965), weshalb ihre Anwendung in Verbindung mit z.B. anionischen Tensiden wie Fettsäureseifen, mit denen sie weichmachende Komplexe zu bilden imstande sind, als Textilweichmacher für den Spülgang vorgeschlagen wurde.

Gemäss US-PS 3 997 453 erhält man aus einer kationischen quaternären Ammoniumverbindung als einzigem Weichmacher und einem anionischen Sulfonat bei einem Gewichtsverhältnis von kationischer zu anionischer Verbindung von etwa 80:1 bis 3:1 beständige, textilweichmachende Zusammensetzungen, die, wenn sie im Spülgang angewandt werden, in kaltem Wasser besser dispergierbar sind. In dieser Patentschrift sind sowohl mono- als auch dihöheralkylquaternäre Verbindungen als kationische Weichmacher angegeben sowie auch Alkylbenzolsulfonate als die anionische Verbindung. Nach der Lehre dieser Patentschrift verringert die Zugabe geringer Mengen des anionischen Sulfonats zu den Dispersionen überschüssigen quaternären Weichmachers in Wasser die Viskosität der Dispersion und erzeugt eine homogene Flüssigkeit, die leicht in kaltem Wasser dispergierbar ist (d.h. im Spülgang einer automatischen Waschmaschine).

Wie oben angedeutet, möchte man jedoch inzwischen, weil es viel bequemer ist, die stoffweichmachende Formulierung gleich-

zeitig mit dem Waschmittel im Waschgang der Waschmaschine anwenden.

In US-PS 4 222 905 werden Waschmittelzusammensetzungen angegeben, die in flüssiger Form vorliegen können und die aus bestimmten nichtionischen Tensiden und bestimmten kationischen Tensiden einschliesslich monohöheralkylquaternären Ammoniumverbindungen wie Talgalkyltrimethylammoniumhalogenid formuliert sind und ein Gewichtsverhältnis von nichtionischer:kationischer Verbindung von 5:1 bis etwa 1:1 haben. Nach der Lehre dieser Patentschrift soll die Menge an Anionen bildenden Substanzen auf ein Minimum gebracht und vorzugsweise deren Anwesenheit völlig vermieden werden, in jedem Fall aber sollen anionische Substanzen mit einer kleineren Dissoziationskonstante wie 1×10^{-5} , wie Natrium-C_{11,8}-lineares-Alkylbenzolsulfonat nur in Mengen bis zu 10 Gew.-% des kationischen Tensids enthalten sein.

Gemischt nichtionische/kationische Waschmittelzusammensetzungen mit einem Gewichtsverhältnis von nichtionischen:kationischen Bestandteilen von etwa 1:1 bis 40:1, bei denen das nichtionische Tensid auf die Klasse mit einem hydrophil-lipophilen Gleichgewicht (HLB) von etwa 5 bis etwa 17, und das kationische Tensid auf die Klasse der quaternären Monohöheralkylammoniumverbindungen beschränkt ist, in denen das höhere Alkyl etwa 20 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthält, sind in US-PS 4 239 659 gezeigt. Diese Patentschrift offenbart allgemein, dass andere Zusätze in üblichen Mengen, die etwa 0 bis etwa 40% betragen sollen, eingebaut werden können. Eine lange Liste nennt zusätzliche Bestandteile einschliesslich halbpolare, nichtionische, anionische, zwitterionische und ampholytische Co-Tenside, Builder, Farbstoffe, Füllstoffe, Enzyme, Bleichmittel und viele andere. Es gibt keine Beispiele zur Anwendung und keine Nennung von anionischen Tensiden, jedoch wird erklärt, dass die Co-Tenside mit dem nichtionischen und dem kationischen verträglich sein müssen und eines der in US-PS 4 259 217 angegebenen anionischen Tenside sein können.

In der letzteren Patentschrift werden Tensidgemische aus nichtionischen Tensiden mit einem HLB von etwa 5 bis etwa 17 und einem kationischen Tensid inklusive quaternärer Monohöheralkylammoniumverbindungen bei einem Gewichtsverhältnis von nichtionischem:kationischem Bestandteil von 5,1:1 bis etwa 100:1 beschrieben. Nach dieser Patentschrift können die Waschmittelzusammensetzungen bis zu etwa 50%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 15% anionische Tenside und/oder zwitterionische Tenside enthalten. Die anionischen Tenside umfassen u.a. lineare Alkylbenzolsulfonate. Beispiel XV in Spalte 40 dieser Patentschrift beschreibt ein Vollwaschmittel der folgenden Formulierung:

Bestandteil	Gew.-%
Natriumsulfat von mit 3 Molen Ethylenoxyd ethoxyliertem C ₁₂₋₁₅ Alkohol	5,0
Durchschnittlich 6,5 Mole Ethylenoxid enthaltendes C ₁₂₋₁₃ Alkoholethoxyolat	20,0
Kokosnussalkyltrimethylammoniumchlorid	3,5
Glycin	8,0
Natriumtoluolsulfonat	10,0
Wasser und geringfügige Zusätze	Rest auf 100

Das folgende flüssige Vollwaschmittel ist in Beispiel XVII (Spalte 41) angegeben:

Bestandteil	Gew.-%
Kondensationsprodukt aus C ₁₄₋₁₅ Fettalkohol mit durchschnittlich 7 Molen Ethylenoxid	28,5
Triethanolaminsalz oder Linearalkylbenzolsulfonsäure, deren Alkylkette durchschnittlich 11,9 Kohlenstoffatome besitzt	20,0
C ₁₈₋₁₈ Alkyldihydroxyethylmethylammoniumchlorid	1,5
Ethanol	10,0
Diethylentriaminpentamethylphosphonsäure	0,3
Zitronensäure	0,2
9.1 Gemisch von Dimethylpolysiloxan und Acrogel Kieselsäure, emulgiert in stark ethoxylierter Fettsäure (im Handel erhältlich als DB31 von Dow Corning)	0,3
Gesättigte Fettsäure mit 16-22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette	0,75
Proteolytisches Enzym	0,4
Geringfügige Zusätze und Wasser	Rest auf 100

In US-PS 4 264 457 ist eine flüssige Wasch- und Weichmachungszusammensetzung beschrieben, die etwa 3-35 Gew.-% eines nichtionischen Tensids, etwa 3-30 Gew.-% monohöheralkylquaternäre Ammoniumverbindung als kationisches Tensid und ein Gemisch aus anionischen Tensiden inklusive (a) C₄-C₁₀ Alkoholsulfaten und (b) C₁₂-C₂₂ Alkoholethoxylatethersulfaten oder -Carboxylaten enthält. Das Molverhältnis der gesamten kationischen Tenside zu den gesamten anionischen Tensiden kann von 0,8:1 bis 10:1 variieren. Nach den Angaben der Patentinhaber sind die Wahl sowie die Mengen der beiden spezifischen anionischen Tenside und damit der Ausschluss der anderen bekannten anionischen Tenside zur Erzielung maximaler Wirksamkeit hinsichtlich Reinigungskraft, Weichheit und antistatischen Eigenschaften wesentlich.

Es wurde nun gefunden, dass die weichmachende und antistatische Wirkung eines Tensids und einer kationischen monohöheralkylquaternären Ammoniumverbindung als Weichmacher signifikant dadurch verbessert wird, dass man den kationischen Weichmacher als etwa 1:1 Komplex mit einem linearalkylaromatischen Sulfonat als anionischem Tensid verwendet. Diese Verbesserung der weichmachenden, antistatischen Wirkung wird darüber hinaus erreicht, ohne dass man bei der Weissmachungs- und Reinigungswirkung Einbußen hinnimmt und in den meisten Fällen sogar mit einer signifikanten Verbesserung derselben.

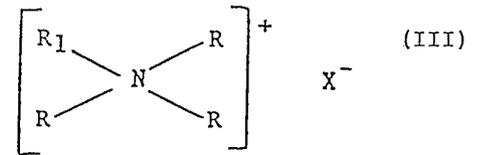
Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die Weichmachung, Weissmachung und statische Wirkung flüssiger Waschmittelzusammensetzungen zu verbessern, die quaternäre Ammoniumverbindungen als Weichmacher und nichtionische Tenside enthalten, ohne dass die Gesamtreinigungswirkung nachteilig beeinflusst wird.

Aufgabe der Erfindung ist insbesondere, beständige, flüssige Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzungen unter Anwendung kationischer monohöheralkylquaternärer Ammoniumweichmacher mit nichtionischen Tensiden zu formulieren, und zwar Zusammensetzungen, die mit fluoreszierenden Aufhellern verträglich sind.

Zur Lösung dieser und anderer Aufgaben der Erfindung, die aus der folgenden Beschreibung ersichtlich werden, wird eine flüssige Waschmittelzusammensetzung zum Waschen verschmutzter Textilien in einen wässrigen Waschmedium verfügbar gemacht, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an

a) nichtionischem Tensid;

b) einer quaternären Ammoniumverbindung als kationischem Textilweichmacher entsprechend der Formel



worin R₁ ein langkettiger aliphatischer Rest mit 16-22 Kohlenstoffatomen ist, die drei R's jeweils unabhängig voneinander für niedrigere Alkylreste stehen, die durch Hydroxy substituiert sein können, und X ein salzbildendes Anion bedeutet;

c) einem anionischen Tensid in etwa der gleichen Menge wie der kationische Textilweichmacher (b), wobei das anionische Tensid ein mit linearem C₈-C₂₆-Alkyl substituiertes aromatisches Sulfonat ist und

d) einem flüssigen Träger.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung sind mindestens eine färbende und/oder weissmachende Substanz, insbesondere Farbstoffe, Bläuungsmittel und optische Aufheller, sowie Mischungen derselben, und je nach Bedarf, andere Zusatzstoffe eingebaut.

Ohne an eine spezielle Theorie darüber gebunden sein zu wollen, warum das kationisch/anionische weichmachend/antistatische System verbesserte Weichmachung gewährleistet, verglichen mit einer dihöheralkylquaternären Ammoniumverbindung als kationischem Textilweichmacher allein oder im Gemisch mit dem anionischen linearalkylaromatischen Sulfonat, wird davon ausgegangen, dass der weiter oben definierte kationische Monohöheralkyl-Textilweichmacher, der zumindest geringfügig wasserlöslich ist, einen wasserlöslichen Komplex mit dem anionischen Tensid bildet, welcher sich gleichförmig aber homogen und haftend an dem zu waschenden Stoff verteilt, wobei der Komplex selbst die weichmachenden und antistatischen Eigenschaften liefert.

Als nichtionische Tenside kommen im allgemeinen alle in Frage, die als wertvolle Tenside zum Reinigen verschmutzter Textilien bekannt sind.

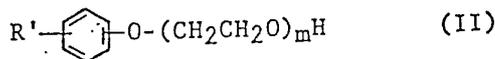
Geeignete nichtionische Tenside sind im Handel verfügbar und stammen gewöhnlich aus der Kondensation eines Alkylenoxids oder äquivalenten Reaktionspartners mit einem hydrophoben Reaktionspartner mit reaktivem Wasserstoff. Die hydrophoben organischen Verbindungen können aliphatisch, aromatisch oder heterozyklisch sein, wobei die beiden ersten Klassen bevorzugt sind. Bevorzugte Arten hydrophober Komponenten sind höhere aliphatische Alkohole und Alkylphenole, obwohl andere anwendbar sind wie Carbonsäuren, Carboxamide, Mercaptane, Sulfonamide usw. Die Ethylenoxidkondensationsprodukte mit Höheralkylphenolen oder höheren Fettalkoholen stellen bevorzugte Klassen nichtionischer Verbindungen dar. Der hydrophobe Anteil soll im allgemeinen mindestens 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweisen und kann 50 Kohlenstoffatome oder mehr enthalten, wobei ein bevorzugter Bereich bei 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bei den aliphatischen Alkoholen und 12 bis 20 Kohlenstoffatomen bei den Höheralkylphenolen liegt. Die Menge an Alkylenoxid variiert beträchtlich in Abhängigkeit von dem hydrophoben Anteil. Als allgemeine Leitlinie und Regel gilt jedoch, dass mindestens 3 Mole Alkylenoxid pro Mol hydrophobem Teil bis zu 200 Molen, vorzugsweise 5 bis 50 Mole Alkylenoxid pro Mol hydrophober Verbindung die erforderliche Reinigungswirkung und Verträglichkeit mit den anderen Bestandteilen gewährleisten.

Eine bevorzugte Klasse nichtionischer Tenside entspricht der Formel:



worin R ein primärer oder sekundärer, geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 8-22 Kohlenstoffatomen ist und n für eine

einen Durchschnitt darstellende Zahl von 3 bis 200, insbesondere von 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20, besonders 6 bis 13 steht; oder



worin R' einen primären oder sekundären Alkylrest mit 4 bis 12, vorzugsweise mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet und m eine einen Durchschnitt darstellende Zahl von 3 bis 200, insbesondere von 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20, besonders 6 bis 13 ist.

Die bevorzugten Alkohole, aus denen die Verbindung der Formel I hergestellt werden kann, umfassen Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl- und Mischungen derselben. Besonders bevorzugte Bedeutungen von R sind C₁₀ bis C₁₈, wobei die C₁₂ bis C₁₅-Alkyle und Mischungen derselben besonders bevorzugt sind.

Die bevorzugten Bedeutungen von R' sind C₆ bis C₁₂, wobei C₈ und C₉ einschliesslich Octyl, Isooctyl und Nonyl besonders bevorzugt sind.

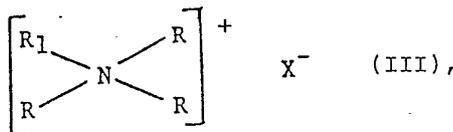
Typische Beispiele einer nichtionischen Verbindung der Formel I sind mit oder 7 oder 11 Molen Ethylenoxid kondensierter Laurylalkohol. Typische Beispiele einer nichtionischen Verbindung der Formel II sind mit 3 bis 8 Molen Ethylenoxid kondensiertes Isooctylphenol oder Nonylphenol.

Andere anwendbare nichtionische Verbindungen umfassen die Polyoxyalkylenester organischer Säuren wie der höheren Fettsäuren, Harzsäuren, Tallölsäuren, Säuren von Rohöxidationsprodukten usw. Diese Ester enthalten meistens 10 bis 20 Kohlenstoffatome im Säureteil und etwa 3 bis 30 Mole Ethylenoxid oder Äquivalente desselben.

Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind die Alkylenoxidkondensationsprodukte mit den höheren Fettsäureamiden. Die Fettsäuregruppe enthält im allgemeinen 8 bis 22 Kohlenstoffatome und ist mit 3 bis 30 Molen Ethylenoxid kondensiert, was bevorzugte Produkte illustriert. Die entsprechenden Carboxamide und Sulfonamide können auch als echte Äquivalente verwendet werden.

Die Menge an nichtionischem Tensid ist im allgemeinen zumindest die Mindestmenge, die bei Zugabe zum Waschwasser eine angemessene Reinigungswirkung zeigt. Im allgemeinen können Mengen in dem Bereich von 1 bis 40%, vorzugsweise von 4 bis 30%, und besonders bevorzugt von 10 bis 30%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, angewandt werden.

Der zweite wesentliche Bestandteil in den erfindungsgemässen Formulierungen ist der kationische Textilweichmacher. Weichmacher bzw. Weichmachungsmittel werden angewandt, um Textilien oder Stoffe weich zu machen, und die Ausdrücke «Weichmachung» und «Weichmacher» beziehen sich auf die Handhabung, Hand, Berührung oder den Griff; es handelt sich um den fühlbaren oder taktilen Eindruck, der der Hand oder dem Körper durch die Stoffe oder Textilien vermittelt wird und der von ästhetischer und wirtschaftlicher Bedeutung ist. Die in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthaltenen kationischen Textilweichmacher sind die monohöheralkylquaternären Ammoniumverbindungen der folgenden Formel



worin R₁ ein langkettiger aliphatischer Rest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, die 3 R's unabhängig voneinander niedere Alkylreste bedeuten und X ein wasserlösliches, salzbildendes Anion wie Halogenid, z.B. Chlorid, Bromid, Jodid; Sulfat, Acetat, Methosulfat, Ethosulfat oder ein ähnlicher anorganischer oder organischer solubilisierender Rest ist. Die Kohlenstoffkette des

aliphatischen Restes enthält 16 bis 22 Kohlenstoffatome, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatome, kann geradkettig oder verzweigt und gesättigt oder ungesättigt sein. Die niederen Alkylreste haben vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome und können einen Hydroxylrest aufweisen. Vorzugsweise werden die Kohlenstoffketten aus langkettigen Fettsäuren erhalten wie die, die sich von Talg und Sojabohnenöl ableiten. Die hier gebrauchten Ausdrücke «Disoja» und «Ditalg» usw. bezeichnen das Ausgangsmaterial, aus dem die langkettigen Fettalkylreste stammen. Es können Mischungen der als Textilweichmacher verwendeten quaternären Ammoniumverbindungen angewandt werden. Das bevorzugte Ammoniumsalz ist ein Monohöheralkyltrimethylammoniumchlorid, in dem sich die Alkylgruppe von Talg-, hydrierter Talg- oder Stearinsäure ableitet. Spezielle Beispiele für erfindungsgemäss geeignete weichmachende quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel III umfassen Talgtrimethylammoniumchlorid, Hydriertertalgtrimethylammoniumchlorid, Trimethylstearylammoniumchlorid, Triethylstearylammoniumchlorid, Trimethylcetylammmoniumchlorid, Sojatrimerethylammoniumchlorid, Stearyldimethylethylammoniumchlorid, Talgdüisopropylmethylammoniumchlorid, die entsprechenden Sulfat-, Methosulfat-, Ethosulfat- und Bromidsalze derselben.

Die Menge an kationischem Textilweichmacher kann im allgemeinen in dem Bereich von 1 bis etwa 20%, vorzugsweise von 4 bis etwa 16%, und besonders bevorzugt von 5 bis 10%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, liegen.

Das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu kationischem Textilweichmacher kann in dem Bereich von etwa 1:1 bis 5:1, vorzugsweise von 1,1:1 bis 4,5:1, besonders bevorzugt von etwa 1,1:1 bis 4:1 liegen.

Die anionischen Tenside als dem dritten wesentlichen Bestandteil umfassen die wasserlöslichen Salze, z.B. die Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Alkylolammoniumsalze von mit höherem linearen Alkyl substituierten aromatischen Sulfonaten mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest. (Der Ausdruck Alkyl umfasst den Alkylteil der höheren Acylreste.)

Bevorzugte Beispiele für die linearalkylaromatischen Sulfonate sind die mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen in dem linearen Alkylrest, z.B. die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze höherer linearer Alkylbenzolsulfonate, höherer linearer Alkyltoluolsulfonate, höherer linearer Alkylphenolsulfate und höherer linearer Alkyl-naphthalinsulfonate. Die linearen höheren Alkylbenzolsulfonate wie die C₈-C₁₆-Alkyl-, besonders C₁₀-C₁₄-Alkyl-, beispielsweise C₁₂ (n-Dodecyl)-alkylbenzolsulfonate sind besonders bevorzugte anionische Tenside. Eine bevorzugte Klasse an linearem Alkylbenzolsulfonat sind die mit einem hohen Gehalt an 3-(oder höher)-Phenylisomeren und einem dementsprechend geringen Gehalt (gut unter 50%) an 2- (oder niedriger)-Phenylisomeren, d.h. solchen, bei denen der Benzolring vorzugsweise hauptsächlich an der 3- oder höheren (z.B. 4, 5, 6 oder 7) Stellung der Alkylgruppe sitzt und der Gehalt an Isomeren, in denen der Benzolring an der 2- oder 1-Stellung sitzt, dementsprechend gering ist. Bevorzugte Materialien dieser Art sind in US-PS 3 320 174 beschrieben.

Es wurde gefunden, dass das Gemisch aus kationischem Weichmacher und anionischem Tensid überraschenderweise eine verbesserte reinigende, weichmachende und antistatische Wirkung zeigt im Vergleich mit einer gleichen Gewichtsmenge einer entsprechenden quaternären Dihöheralkylammoniumverbindung allein oder einem entsprechenden Gemisch der dihöheralkylquaternären Ammoniumverbindung mit dem Alkylbenzolsulfonat.

Da das anionische Tensid vermutlich einen Komplex mit dem kationischen Weichmacher bildet und hierdurch die verbesserte weichmachende/antistatische Wirkung gewährleistet, ohne dass die Reinigungswirkung des nichtionischen Tensids oder die Aufhellerwirkung in der Waschmittelformulierung beeinträchtigt wird, ist das Verhältnis von kationischer zu anionischer Verbin-

dung besonders kritisch, da grosse Überschüsse einer jeden Komponente die Gesamtwirkung stören könnten. Dementsprechend gewährleisten Verhältnisse von kationischer zu anionischer Verbindung von 1,3:1 bis 1:1,3, vorzugsweise 1,2:1 bis 1:1,2, besonders bevorzugt 1,1:1 bis 1,1:1 und besonders bevorzugt von 1:1 eine verbesserte reinigende und weissmachende Wirkung ebenso wie eine verbesserte weichmachende und antistatische Wirkung.

Die Gesamtmenge des kationisch/anionischen weichmachenden/antistatischen Gemischs in der Zusammensetzung ist nicht besonders kritisch und liegt im allgemeinen in dem Bereich von 8 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Ferner liegt die Gesamtmenge an kationischem Weichmacher und anionischem Tensid im allgemeinen in dem Bereich von 20 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das nichtionische Tensid. Ausserdem ist das kationisch/anionische weichmachende/antistatische Gemisch innerhalb der obigen Mengen und Verhältnisse mit dem nichtionischen Tensid und dem optischen Aufheller usw. verträglich.

Der flüssige Träger für die erfindungsgemässe flüssige Waschmittelzusammensetzung ist gewöhnlich wässrig, er kann Wasser allein sein oder im wesentlichen aus Wasser mit zusätzlichen Lösungsmitteln für besondere Bestandteile bestehen. Wegen der Verfügbarkeit von Wasser und seiner minimalen Kosten ist es bevorzugt, Wasser als Hauptlösungsmittel zu verwenden. Jedoch können andere Lösungsmittel, im allgemeinen bis zu 20% und vorzugsweise maximal 15% des Gesamtgehalts angewandt werden. Im allgemeinen ist ein solches ergänzendes Lösungsmittel entweder ein niederes Alkanol oder ein niederes Diol oder Polyol, z.B. Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder dergleichen. Etherische Polyole wie Diethylenglykol und die als Cellosolve bekannten können ebenfalls verwendet werden.

Zusätzlich zu dem ergänzenden Lösungsmittel ist es auch meist bevorzugt, eine hydrotrope Substanz in die Formulierung einzubauen, um die Verträglichkeit sämtlicher Aktivbestandteile zu maximieren und die flüssige Formulierung homogener und beständiger zu machen. Beispiele für geeignete Hydrotrope umfassen die Alkalimetallarylsulfonate wie Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumxyloisulfonat und die entsprechenden Kaliumsalze. Das Hydrotrop kann in Mengen bis zu etwa 15% Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung angewandt werden.

Es können auch verschiedene ausgewählte verträgliche Hilfs- oder Zusatzstoffe in der flüssigen Waschmittelzusammensetzung anwesend sein, um derselben zusätzlich erwünschte Eigenschaften zu verleihen, die funktional oder ästhetisch sein können. So können in die Formulierung eingebaut werden: Enzyme; Bleichmittel; Bleichmittelaktivatoren und -stabilisatoren; schmutztragende oder die Wiederausfällung verhindernde Mittel, z.B. Polyvinylalkohol, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose; Farbstoffe, Bläuungsmittel, Pigmente, optische Aufheller, z.B. Baumwoll-, Amid- und Polyester-aufheller; Schutzstoffe, z.B. Methylparasept oder Natriumbenzoat; Ultraviolettabsorber, pH-Modifizierer, z.B. Amine, pH-Puffer; und Duftstoffe. Die Hilfs- und Zusatzstoffe werden natürlich so gewählt, dass sie mit den Hauptbestandteilen der Waschmittelformulierung verträglich sind. Von den erwähnten Hilfsstoffen sind die bedeutendsten hinsichtlich der funktionalen Wirkung wahrscheinlich die optischen Aufheller, da die moderne Hausfrau inzwischen von der Erwartung ausgeht, dass gewaschene Textilien nicht mehr nur rein, sondern auch farbfrisch oder leuchtend zu sein haben. Die optischen Aufheller sind gegenüber den zu waschenden Textilien substantiv (eine solche Substantivität kann selektiv sein) und manchmal vergleichsweise gering löslich. Deshalb ist es wichtig, dass sie in der flüssigen Waschmittelzusammensetzung in Lösung gehalten werden und, sogar noch wichtiger, dass sie sofort in dem Waschwasser dispergiert werden, damit vermieden wird, dass man eine Wäsche erhält, die beträchtlich aufgehellte Flecken aufweist, statt eines gleichförmig leuchtenden oder strahlenden Aussehens. Der

Fachmann weiss, welcher Aufheller zur Erzielung bester Ergebnisse geeignet ist. Es wurde gefunden, dass relativ geringe Aufhellermengen verwendet werden sollen, um die Löslichkeitsgrenzen nicht zu überschreiten. Innerhalb dieser Materialklasse haben sich 5 auch bestimmte Aufheller als besonders leicht lösbar gezeigt und sind somit zum Einbau in die Produkte der Erfindung geeignet. Glücklicherweise umfassen diese bevorzugten Aufheller sowohl Baumwoll- als auch Amid-Polyester-Aufheller und sind somit zur Anwendung für Waschgut geeignet, das eine Vielzahl von Materialien und synthetischen Materialien enthält. Zu handelsüblichen Aufhellern, die in dem erfindungsgemässen System verwendet werden, gehören Tinopal UNPC, Tinopal CBS (Ciba-Geigy), Artic White CC (Hilton Davis) und die folgenden Phorwhites von Verona: BKL, BUP, BBC-Lösung, BRV-Lösung, DCR-Flüssigkeit, DCBVF, EV-Flüssigkeit, DBS-Flüssigkeiten und ANR.

Andere Typen optischer Aufheller mit überlegener Weissmachungswirkung sind solche, die keine Sulfonatbestandteile besitzen. Die bevorzugte Aufhellerklasse für die Zwecke der Erfindung umfasst die 2-(4-Styrylphenyl)-2H-naphthol [1,2-d]-triazole, 4,4'-Bis (1,2,3-triazol-2-yl)-stilbene, 4,4'-Bis(styryl)-bisphenyle und die γ -Aminocumarine. Spezielle Beispiele dieser Aufheller umfassen 4-Methyl-7-diethylaminocumarin, 1,2-Bis(benzimidazol-2-yl)-ethylen und die 1,3-Diphenyl-pyrazoline sowie 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)-thiophen, 2-Styryl-naphth[1,2-d]-oxazol 25 und 2-(Stilben-4-yl)-2H-naphtho [1,2-d]-triazol.

Der Gehalt der flüssigen Zusammensetzung an optischen Aufhellern liegt im allgemeinen bei 0,2 Gew.-% bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 2,7 Gew.-%. Derartige Konzentrationen sind in den beschriebenen Flüssigwaschmitteln löslich und bewirken eine beträchtliche Aufhellung der gewaschenen Textilien.

Der Gehalt der anderen Hilfs- oder Zusatzstoffe wird vorzugsweise bei unter 5 Gew.-% des Produkts gehalten. Die Anwendung von mehr als den beschriebenen Mengen dieser Verbindungen kann häufig die Eigenschaften des Flüssigwaschmittels signifikant 30 verändern und sollte deshalb vermieden werden.

Wenngleich die erfindungsgemässe Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzung eine beständige, klare, einphasige Flüssigkeit darstellt, kann ein verträgliches Trübungsmittel zugesetzt werden, um der Formulierung ein cremiges Aussehen zu verleihen. 40

Die flüssige Zusammensetzung wird dem Waschwasser meist in einer von oben oder seitlich zu füllenden Waschmaschine so zugesetzt, dass ihre Konzentration in dem Waschwasser, bezogen auf das Gewicht, in dem Bereich von etwa 0,05 bis 1,5%, gewöhnlich 0,1 bis 1,2% liegt. Je nach Art der Maschine und dem Grad 45 der Füllung mit verschmutzten Textilien liegt die Menge der zuzugebenden flüssigen Formulierung im allgemeinen in dem Bereich von etwa $\frac{1}{4}$ Messbecher bis $\frac{1}{4}$ Messbecher, meist bei etwa $\frac{1}{2}$ Messbecher (120 ml).

Das angewandte Waschwasser kann ziemlich weiches Wasser oder Wasser beträchtlicher Härte sein. Meist wird es bei erhöhter Temperatur angewandt. Die erfindungsgemässe Zusammensetzung ist ebenfalls wertvoll zum Waschen von Textilien in sehr hartem Wasser und bei niederen Temperaturen. So können die Wasserhärte 0 bis über 300 ppm, berechnet als Calciumcarbonat, und die Waschttemperaturen 4 bis 49 °C betragen. Das Waschen wird gewöhnlich in einer automatischen Waschmaschine durchgeführt, in der sich an den Waschgang ein Spül- und Schleudergang oder andere Abpump- oder Wringgänge oder Massnahmen anschliesen. 50 Natürlich kann die Waschmittelzusammensetzung auch zum Waschen von Wäsche mit der Hand verwendet werden. In diesem Fall kann sie manchmal unverdünnt auf bestimmte Flecken des Waschguts aufgebracht werden, oder die Wäsche kann in einer stärker konzentrierten Waschmittellösung vor dem Waschen ein- 55 gewischt werden.

Die Waschgänge erfordern im allgemeinen 3 Minuten bis 1 Stunde, was von den zu waschenden Textilien und dem Grad der Verschmutzung abhängt. Nach vollendetem Waschen und den

Schleuder-, Abpump- oder Wringgängen ist es bevorzugt, die Wäsche in einem automatischen Trockner bald danach zu trocknen, aber man kann auch an der Leine trocknen.

Die erfindungsgemässe Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzung löst sich sehr leicht in warmem oder kaltem Wasser auf und bewirkt eine gute Reinigung, Weichmachung und Eliminierung statischer Ladung auf Kleidungsstücken und anderen Wäschegegenständen, ohne dieselben mit einem wasserabstossenden Finish zu versehen. Die Zusammensetzung kann in von oben oder frontal zu füllenden Waschmaschinen verwendet werden und nach Wunsch so eingestellt werden, dass sie in richtigem Ausmass schäumt. Das Produkt ist eine attraktive, klare, beständige Flüssigkeit, die ihre Aktivität und Gleichmässigkeit über eine lange Lagerzeit hinweg bewahrt. Sie wurde in Tests, in denen ihre Wirkung mit der von bekannten Flüssigwaschmitteln verglichen wurde, sehr günstig beurteilt.

Dieses Produkt kann durch einfaches Zusammenmischen der verschiedenen Bestandteile bei Zimmertemperatur unter Rühren, um die Lösung derselben in dem wässrigen Medium zu gewährleisten, hergestellt werden. Die Zugabefolge der Bestandteile und die Mischtemperatur können variiert werden, ohne dass die Bildung des einphasigen, klaren, flüssigen Produkts gemäss Erfindung beeinträchtigt wird.

Die flüssige Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzung der Erfindung zeigt viele erwünschte physikalische Eigenschaften und Wirkungen. Was die physikalischen Eigenschaften betrifft, so sind die Zusammensetzungen nach der Herstellung und nach Alterung aus dem Behälter giessbar und freifliessend. Sie zeigen ein grosses Mass an Beständigkeit bei mehrmonatigem Lagern bei normaler Zimmertemperatur von etwa 21 °C, ohne dass es zu einer nennenswerten Ausfällung kommt. Infolgedessen kann der Verbraucher sie in üblicher Weise durch Zugabe sehr kleiner Mengen zu einem Waschbad einsetzen, wobei das Waschmittel und der Weichmacher in jeder Portion in konstanter Zusammensetzung anwesend sind. Obwohl verträgliche Hilfsstoffe zugegeben werden können, um das Endprodukt nach Wunsch durchscheinend oder opak zu machen, gewährleistet die Bedingung, dass die Hauptbestandteile eine einphasige Lösung bilden, in jedem Fall ein wirksames Waschen und Weichmachen und fördert die Beständigkeit und Homogenität des Produkts. Die Flüssigkeit kann in jeden geeigneten Behälter oder irgendeinem Verpackungsmaterial wie Metall, Kunststoff oder Glas abgepackt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1

Es wurden die folgenden flüssigen Waschmittelformulierungen hergestellt:

	Gewichtsteile	
	A	B
Taltrimethylethylammoniumchlorid (Adogen 471, Sherex)	5	
Dihydriertestaldimethylammoniumchlorid (Adogen 442, Sherex)		5
Lineares Dodecylbenzolsulfonat	5	5
Neodol 25-7	25	25
Ethanol	10	10
Tinopal UNPA	0,6	0,6
Polares Brilliantblau (1%)	1	1
Wasser	qs auf 120	qs auf 120
	120	120

Jede der obigen Formulierungen A (Erfindung) und B (Vergleich) wurde in eine von oben zu füllende automatische Waschmaschine in einer Menge von einem ½ Messbecher zur Reinigung

von 2,7 kg Füllung, die doppelseitige Stoffe und synthetische Stücke (zur elektrostatischen Messung) enthielt, gegeben, wobei Waschwasser bei 49 °C und mit 100 ppm Härte angewandt wurde. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	Weichheit ¹	b ²	Elektrostatische Zahl ³
A	8	-6,1	33,5
B	5	-5,5	41,2

1 = keine Weichheit, 10 = hervorragende Weichheit

Höhere Minus-b-Werte sind weisser; ein sichtbarer Unterschied wird durch etwa 0,5 gegeben.

Eine niedrigere Zahl bezeichnet bessere elektrostatische Wirkung (static control). Die Zahl ist die Summierung der Ladungen in Kilovolt auf 4 Stoffen (Polyester, Nylon, Acetat, Polyester/Baumwolle) bei 25% relativer Feuchtigkeit/21 °C. Die Ladung wird durch Kontakt mit einem schleudernden (spinning) Wollmuster entwickelt und mit einem Gerät zur Messung des elektrischen Feldes (Star Arc Model 380B, Monroe Electronics) bestimmt.

Beispiel 2

Es wurde eine flüssige Waschmittel-Weichmacher-Zusammensetzung durch Zusammenmischen der folgenden Bestandteile hergestellt:

	Gew.-%
Wasser	45,4
C ₁₂₋₁₅ Alkohol, ethoxyliert mit 7 Molen Ethyloxid (Neodol 25-7, von Shell)	20,8
Taltrimethylammoniumchlorid (50% a.i.) (Adogen 471, Sherex)	16,8 (8,4% a.i.)
Lineares Dodecylbenzolsulfonat (53% a.i.)	14,0 (7,3% a.i.)
Tinopal UNPA Aufheller* (Ciba-Geigy)	0,5
Triethanolamin	1,7
Polares Brilliantblau 1%	0,3
Duftstoff	0,3
	100,0

*4,4-bis[[4-Anilino-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-triazin-2-yl]amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure.

Die obige Zusammensetzung wurde mit einer handelsüblichen flüssigen Waschmittel-Weichmacher-Formulierung, die ein nichtionisches Tensid und kationischen dihöheralkylquaternären Ammoniumtextilweichmacher enthielt, in einem Test unter Verwendung einer sauberen Füllung verglichen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

	Weichheit	b	Elektrostatische Zahl
Dieses Beispiel	10	-5,9	7,6
Handelsprodukt	8	-3,6	5,6

Aus den obigen Werten ist zu ersehen, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eine überlegene Wirkung hinsichtlich Weichmachung und Weissmachung und eine vergleichbare elektrostatische Wirkung gewährleisten.

Beispiel 3

Es wurde die folgende Zusammensetzung hergestellt:

	Gew.-%
Neodol 25-7	21
Adogen 471	6 (a.i.)
Lineares Dodecylbenzolsulfonat	6 (a.i.)
Tinopal UNPA	0,5
Triethanolamin	1,7
Ethanol	5
Natriumxyloisulfonat	5
Polares Brilliantblau (1%)	0,5
Duftstoff	0,3
Wasser	q.s. 100

Die Zusammensetzung ist eine freifliessende homogene, beständige, klare Flüssigkeit, die hervorragende Weichheit, Weissheit und ebensolche elektrostatische Wirkungen gewährleistet.