



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: D 06 M 15/14
D 06 L 1/12

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

638 577

<p>⑲ Gesuchsnummer: 10994/78</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 24.10.1978</p> <p>㉓ Priorität(en): 26.10.1977 GB 44580/77</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.09.1983</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1983</p>	<p>⑦③ Inhaber: Unilever N.V., Rotterdam (NL)</p> <p>⑦② Erfinder: Ronald Meredith Morris, Wirral/Merseyside (GB) Stuart Keith Pratley, Birkenhead/Merseyside (GB)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ **Schmutzabweisende Mittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

⑤⑦ Das schmutzabweisende Mittel besteht aus einer wässrigen Lösung mit saurem pH, die einen gelösten Komplex aus 0,1 bis 10 Gew.-% des Mittels eines wasserlöslichen Polycarboxylat-Polymerisats und 0,1 bis 1,2 Moläquivalenten eines nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats und eine unlöslichmachende organische Kationenverbindung in einer zur Fällung des Komplexes, wenn die wässrige Lösung mit Wasser von 20°C und einem pH im Bereich von 6 bis 8 auf eine 0,005 Gew.-%ige Konzentration des Polymerisats verdünnt wird, ausreichenden Menge enthält.

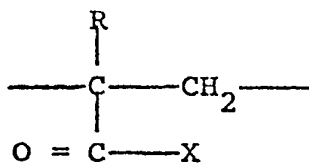
Das Mittel kann zum Spülen von Textilien in einer wässrigen Dispersion dieses Mittels mit anschliessendem Trocknen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Schmutzabweisendes Mittel, gekennzeichnet durch eine wässrige Lösung mit saurem pH, die einen gelösten Komplex aus 0,1 bis 10 Gew.-% des Mittels eines wasserlöslichen Polycarboxylat-Polymerisats und 0,1 bis 1,2 Moläquivalenten eines nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats und eine unlöslichmachende organische Kationenverbindung in einer zur Fällung des Komplexes, wenn die wässrige Lösung mit Wasser von 20 °C und einem pH im Bereich von 6 bis 8 auf eine 0,005 Gew.-%ige Konzentration des Polymerisats verdünnt wird, ausreichenden Menge enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, bei dem das Polymerisat wenigstens 40 Gew.-% Carbonsäuregruppen aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dessen Polymerisat Einheiten der Struktur



aufweist, wobei R H, Methyl oder Äthyl, X OH, NH₂ oder eine C₁- bis C₈-Alkoxygruppe ist und wobei X in einer genügenden Anzahl der Einheiten OH ist, um das Polymerisat wasserlöslich zu machen.

4. Mittel nach Anspruch 2, in dem das Polymerisat Polycarboxylat- oder Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 50000000 ist.

5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergens ein Kondensationsprodukt von Äthylenoxid mit einem primären oder sekundären linearen aliphatischen C₈- bis C₂₀-Alkohol, einem C₆- bis C₁₂-Alkylphenol oder einem primären linearen aliphatischen C₈- bis C₂₀-Amin ist.

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergens einen HLB-Wert von 11 bis 15 hat und durchschnittlich 5 bis 15 Äthylenoxygruppen enthält.

7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, in dem die unlöslichmachende organische Kationenverbindung ein quaternäres Ammoniumsalz ist.

8. Mittel nach Anspruch 7, bei dem die organische Kationenverbindung ein kationisches grenzflächenaktives Mittel mit einer oder zwei linearen C₁₂- bis C₂₀-Alkylgruppen ist.

9. Mittel nach Anspruch 8, bei dem die organische Kationenverbindung ein kationisches Detergens ist.

10. Mittel nach Anspruch 9, bei dem das kationische Detergens Cetyltrimethylammoniumbromid ist.

11. Mittel nach Anspruch 8, bei dem die organische Kationenverbindung ein wasserunlöslicher, kationischer Textilweichspüler ist.

12. Mittel nach Anspruch 11, bei dem der kationische Textilweichspüler Di(hydriertes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid umfasst.

13. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex zwischen dem Polycarboxylat-Polymerisat und dem nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens in wässriger Lösung gebildet und die organische Kationenverbindung in der wässrigen Lösung vor oder nach der Komplexbildung dispergiert wird.

14. Verwendung des Mittels gemäss Anspruch 1 zum Spülen von Textilien in einer wässrigen Dispersion des Mittels mit anschliessendem Trocknen.

Die Erfindung bezieht sich auf schmutzabweisende Mittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Textilbehandlung.

Mit öligen, hydrophoben Substanzen verschmutzte Oberflächen können mit organischen Lösungsmitteln gereinigt werden, wie bei der Trockenreinigung von Textilien, für die Reinigung im Haushalt ist aber die Verwendung einer wässrigen Lösung eines organischen Detergens üblich. Unter den üblicherweise verwendeten Detergentien finden sich die nichtionischen Polyoxyalkylen-Detergentien, die eine oleophile Gruppe, die sich mit dem ölartigen Schmutz verbindet, und eine hydrophile Polyoxyalkylengruppe haben, die es ermöglicht, den Schmutz abzulösen, in Lösung zu bringen und im Waschwasser zu entfernen. Fester, hydrophober, fettiger Schmutz, wie Hauttalgkomponenten, die an einer Oberfläche haften, sind schwerer mit wässrigen Lösungen organischer Detergentien zu entfernen als flüssiger Schmutz, und um ihre Emulgierung zu fördern, muss bei hoher Temperatur gewaschen werden.

Das Reinigen von Textilien mit wässrigen Detergenslösungen kann durch die Verwendung von schmutzabweisenden oder schmutzfreisetzenden Mitteln erleichtert werden, die auf den Textilien haften, und sie können entweder dauerhaft an das Textilmaterial bei der Endfertigung gebunden oder vorübergehend auf einer Textiloberfläche beim Waschen oder Spülen in einem Textilreinigungsprozess abgeschieden sein. Zu solchen schmutzabweisenden Mitteln gehören Polycarboxylat-Polymerisate, wie Acryl- und Methacrylsäurepolymerisate und -copolymerisate. Diese schmutzabweisenden Mittel können auf die Textilien durch Aufklotzen konzentrierter Lösungen oder durch Eintauchen der Textilien in eine verdünnte wässrige Lösung unter die Abscheidung auf das Textilmaterial fördernden Bedingungen aufgebracht werden. So können manche Polycarboxylat-Polymerisate aus einer verdünnten wässrigen Lösung bei niederem pH-Wert aufgebracht werden, wenn ihre Löslichkeit in Wasser herabgesetzt wird, z.B. solche, wie sie in der US-PS 3 836 496 beschrieben sind; andere können bei normalem Spül-pH-Wert durch die Verwendung wasserlöslicher Diamine temporär unlöslich gemacht werden, wie in der US-PS 3 821 147 beschrieben; sie werden dann von der Textiloberfläche durch Inlösungbringen bei einer normalen, unter alkalischen Bedingungen durchgeführten Wäsche entfernt.

Bekanntlich bilden nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergentien Komplexe mit solchen Polycarboxylat-Polymerisaten unter sauren Bedingungen, aufgrund der Wasserstoff-Bindungsaffinität der Äther-Sauerstoffatome der nicht-ionischen Detergentien zu den Carbonsäuregruppen. Der Grad der Bindung der Komplexe hängt vom pH ab, und unter stark alkalischen Bedingungen liegt vollständige Dissoziation vor. Die Wasserlöslichkeit solcher Komplexe hängt vom pH und der Temperatur, dem hydrophil-lipophilen Gleichgewicht (HLB) des Polymerisats und dem HLB des nicht-ionischen Detergens, dem Überschuss an vorhandenem nicht-ionischem Detergens und der Elektrolytkonzentration ab. Vorschläge für die Verwendung solcher Komplexe waren bislang auf die Behandlung von Ablagen beschränkt: So offenbart die veröffentlichte japanische Patentanmeldung 49-41282 die Fällung solcher nicht-ionischer grenzflächenaktiver Mittel aus Ablagen oder Abwässern, die sie in verdünnt-wässriger Lösung enthalten, durch Zugabe der Polycarboxylat-Polymerisate und das Entfernen der Komplexe durch Filtrieren, worauf ein reineres Abwasser zurückbleibt.

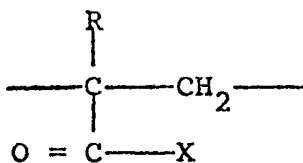
Die Erfindung befasst sich mit der Verwendung von Komplexen nicht-ionischer Polyoxyalkylen-Detergentien und von Polycarboxylat-Polymerisaten als schmutzabweisenden Mitteln mit waschaktiven Eigenschaften, die insbesondere beim Entfernen flüssigen und festen hydrophoben Schmutzes von

Oberflächen wirksam sind und beim Spülen von Textilien in kaltem Wasser angewandt werden können.

Es wurde gefunden, dass durch geeignete Wahl der Bestandteile nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergens/Polycarboxylat-Polymerisat-Komplexe mit einer Substanz zusammengestellt werden können, die ein unlöslichmachendes organisches Kation aufweist, um konzentrierte wässrige Lösungen bei saurem pH zu liefern, die beim Verdünnen mit Spülwasser von neutralem pH weniger löslich werden und von Textilien leicht aufgenommen werden, so dass sie zu behandelten Textilien mit schmutzabweisenden Eigenschaften führen: Bei anschließendem Waschen bei alkalischem pH spalten die Komplexe dann auf und liefern wasserlösliche Polycarbonsäureanionen und wasserlösliches nicht-ionisches Detergens, die beide zur Schmutzentfernung beim Waschen beitragen. Der Wirkungsmechanismus scheint so zu sein, dass bei saurem pH und verhältnismässig hoher Konzentration der Komplex aus Polycarboxylat-Polymerisat und nicht-ionischem Detergens wasserlöslich ist, beim Verdünnen mit Spülwasser, also gegen den Neutralpunkt steigendem pH, Ionisation der Carbonsäuregruppen eintritt und die auftretenden negativen Ladungen unlöslichmachende organische Kationen als Gegenionen anziehen, so dass der löslichmachende Einfluss der Carboxylatanionen verschwindet und der Komplex aus der Lösung ausfällt; und schliesslich werden in Wasser mit alkalischem pH die Komplexe völlig gespalten und hinterlassen ein Polycarboxylat mit genügend freien Anionen, um es löslich zu machen, und das nicht-lösliche Detergens, aus dem Komplex freigesetzt, übt seine Detergensfunktion aus. So wird das Entfernen hydrophober Schmutzes, der sich mit den hydrophoben Teilen des Komplexes auf dem behandelten Textilmaterial während des Gebrauches verbunden hat, ermöglicht oder erleichtert. Ein solcher Mechanismus zielt auf die Bildung eines unlöslichen ternären Zwischenkomplexes zwischen nicht-ionischem Detergens, Polycarboxylat und organischem Kation in der Spüllösung und auf seine Abscheidung auf dem Textilmaterial ab.

Ein erfindungsgemässes schmutzabweisendes Mittel stellt eine wässrige Lösung mit saurem pH und einem gelösten Komplex aus 0,1 bis 10 Gew.-% des Mittels aus einem wasserlöslichen Carboxylat-Polymerisat und 0,1 bis 1,2 Moläquivalenten eines nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats und genügend unlöslichmachender organischer kationischer Verbindung zur Fällung des Komplexes, wenn die wässrige Lösung mit Wasser bei 20 °C mit einem pH im Bereich von 6 bis 8 auf eine Konzentration des Polymerisats von 0,005 Gew.-% verdünnt wird, dar.

Unter einem wasserlöslichen Polycarboxylat-Polymerisat wird ein Polymerisat verstanden, das zahlreiche Carbonsäuregruppen aufweist und eine Löslichkeit in Wasser (bei pH 4) bei 20 °C von wenigstens 1 Gew.-% hat. Im allgemeinen weist es wenigstens 20 Gew.-% Carbonsäuregruppen, bezogen auf das Polymerisat, auf, vorzugsweise wenigstens 30 und insbesondere wenigstens 40%. Das Polymerisat muss natürlich unter sauren Bedingungen mit nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergentien Komplexe bilden können. Es kann ein Polymerisat sein, dessen Einheiten insbesondere die Struktur



aufweisen, wobei R H, Methyl oder Äthyl, X OH, NH₂ oder eine C₁- bis C₈-Alkoxygruppe, und wobei X in genügend Ein-

heiten OH ist, um das Polymerisat wasserlöslich zu machen. Es ist vorzugsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure oder ein Copolymerisat aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit oder ohne einem C₁- bis C₈-Alkylacrylat und/oder einem C₁- bis C₈-Alkylmethacrylat. Das Polymerisat kann durch Polymerisieren oder Copolymerisieren der Monomeren oder durch vollständige oder teilweise Hydrolyse eines entsprechenden C₁- bis C₈-Alkylesterpolymerisats oder -Copolymerisats oder durch vollständige oder teilweise Hydrolyse der entsprechenden Amid-Polymerisate oder -Copolymerisate erhalten werden. Es kann ein Molekulargewicht in weitem Bereich haben, z.B. von 2000 bis 5000000. Typische Polycarboxylat-Polymerisate sind Polyacryl- und Polymethacrylsäure mit Molekulargewichten von 230000 und 2000000, die in der US-PS 3650801 beschriebenen Copolymerisate aus Methacrylsäure und Äthylacrylat, die in der US-PS 3782898 beschriebenen Homopolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure und die wasserlöslichen Copolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure mit Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, und die in den US-PS'en 3798169 und 3836496 beschriebenen Polycarboxylat-Copolymerisate. Andere verwendbare Polycarboxylat-Polymerisate sind Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate und Methylvinyläther-Acrylsäure-Copolymerisate.

Geeignete nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergentien sind Kondensationsprodukte des Äthylenoxids mit primären oder sekundären linearen aliphatischen C₈- bis C₂₀-Alkoholen mit C₆- bis C₁₂-Alkylphenolen oder mit primären linearen aliphatischen C₈- bis C₂₀-Aminen, insbesondere solche mit einem Durchschnitt von 5 bis 20 Äthylenoxyeinheiten pro Molekül. Beispiele für solche Detergentien sind Kondensate des Octanols mit 8 bis 20 Mol Äthylenoxid, des Dodecanols mit 6, 8 oder 20 Mol Äthylenoxid, des Hexadecanols mit 20 Mol Äthylenoxid und des Octylphenols mit 10 oder 30 Mol Äthylenoxid. Das nicht-ionische Polyoxyalkylen-Detergens ist im allgemeinen ein solches mit einem HLB von 11 bis 15. Für Äthylenoxidkondensate aliphatischer Alkohole kann das HLB aus praktischen Gründen als Gew.-% der Äthylenoxygruppen im Molekül, dividiert durch 5, berechnet werden. Das HLB anderer Typen nicht-ionischer Detergentien kann nach auf dem Fachgebiet bekannten Methoden bestimmt werden. Vorzugsweise enthält das nicht-ionische Detergens durchschnittlich 5 bis 15 Äthylenoxygruppen. Nicht-ionische Detergentien können Probylenoxyeinheiten im Molekül enthalten, vorausgesetzt, das HLB des Detergens ist ausreichend.

Eine unlöslichmachende organische Kationenverbindung ist eine solche, deren Kation die Löslichkeit von Polyacrylsäure herabsetzt. Geeignete Verbindungen mit einem unlöslichmachenden organischen Kation sind quaternäre Ammoniumsalze und Phosphoniumsalze, insbesondere solche des Typs, die als kationische grenzflächenaktive Mittel gut bekannt sind, insbesondere solche, die verhältnismässig löslich und als kationische Detergentien wirksam sind, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid, Stearyltrimethylammoniumchlorid und Cetylpyridiniumchlorid, sowie auch solche, die wasserunlöslich und allgemein als kationische Textilweichmacher bekannt sind, z.B. Distearyltrimethylammoniumchlorid, Di-(kokosnussalkyl)-dimethylammoniumchlorid und Di-(gehärtetes Talgalkyl)dimethylammoniumchlorid und die entsprechenden Acetate und Methosulfate. Die unlöslichmachende organische Kationenverbindung kann ein Amin mit einem pK_a von weniger als 5,5 sein, z.B. Talgalkylamin. Solche kationischen grenzflächenaktiven Verbindungen haben gewöhnlich entweder eine oder zwei lineare C₁₂- bis C₂₀-Alkylgruppen, und sie haben den zusätzlichen Vorteil, zur Weichmachung von Textilien beizutragen, wenn sie enthaltende erfindungsgemässe schmutzabweisende Mittel verwendet werden. Enthält

ein Mittel eine kationische Verbindung, die unlöslich ist, stellt es eine Dispersion der kationischen Verbindung in einer wässrigen Lösung des Komplexes dar. Die in den Mitteln der US-PS 3821 147 verwendeten wasserlöslichen Diamine können auch verwendet werden. Gemische löslicher und unlöslicher kationischer Verbindungen können verwendet werden. Enthält das bei saurem pH gelösten Komplex enthaltende Mittel auch organische Kationenverbindung in Dispersion statt in Lösung, kann dies wahrgenommen werden, wenn der Komplex beim Verdünnen des Mittels mit Wasser von 20 °C und einem pH von 6 bis 8 unlöslich wird, indem eine Erhöhung der Trübung beobachtet wird, wenn nötig unter Verwendung eines geeigneten Instruments.

Das Verhältnis von Polycarboxylat-Polymerisat zu nichtionischem Polyoxyalkylen-Detergens im Komplex findet seinen Ausdruck im Erfordernis von 0,1 bis 1,2 Moläquivalenten des nicht-ionischen Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats. Vorzugsweise ist der Anteil so, dass er 0,4 bis 0,9 Moläquivalenten entspricht: Es sollte darauf geachtet werden, einen solchen Überschuss an nicht-ionischem Detergens zu vermeiden, dass der Komplex in Lösung geht, wenn das Mittel mit Wasser auf eine Polymerisatkonzentration von 0,005% verdünnt wird.

Die Menge an unlöslichmachender organischer Kationenverbindung, die zum Ausfällen des Komplexes erforderlich ist, wenn das Mittel mit Wasser von 20 °C und einem pH von 6 bis 8 verdünnt wird, hängt von dem speziell verwendeten Komplex, dem vorhandenen Überschuss an nicht-ionischem Detergens und der speziell verwendeten organischen Kationenverbindung ab und kann in jedem Fall nach einem einfachen Testverfahren bestimmt werden. Im allgemeinen ist es so, dass mit den Carbonsäuregruppen des Polymerisats ohne Verdrängen von soviel komplexiertem nicht-ionischem Detergens kombiniert wird, dass dessen Menge, die ausfällt, wenn der pH beim Verdünnen mit Wasser steigt, ernsthaft herabgesetzt wird. Ist die Kationenverbindung löslich, liegt die verwendete Menge gewöhnlich im Bereich von 0,05 bis 0,9 Moläquivalenten für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats. Die erforderliche Menge an Kationenverbindung kann erhöht werden, wo sie in Form unlöslicher Teilchen vorliegt. Gewöhnlich liegt die Gesamtmenge an kationischer organischer Verbindung zwischen 1 und 6 Gew.-% des Mittels. Wird ein Polycarboxylat-Polymerisat mit Estergruppen verwendet, kann es nötig sein, im Hinblick auf eine mögliche langsame Hydrolyse, die unter den Bedingungen des sauren pH eintreten mag, eine Menge an kationischer Verbindung zu wählen, die eine solche Hydrolyse kompensiert.

Der pH-Wert eines erfindungsgemässen schmutzabweisenden Mittels liegt im allgemeinen im Bereich von 2,5 bis 5,5. Die Gegenwart anorganischer Elektrolyte in den Mitteln in Mengen, die gross genug sind, um den Komplex bei diesem pH unlöslich zu machen, sollte tunlichst vermieden werden.

In das Mittel kann ein Puffer eingearbeitet sein, um zu gewährleisten, dass beim Verdünnen mit Wasser der pH der sich ergebenden Flüssigkeit unter 8 bleibt, so dass bei Zugabe des Mittels zu einer Spülflüssigkeit mit anschliessender alkalischer Wäsche die alkalischen Rückstände in der Spülflüssigkeit den pH nicht über 8 anheben. Ein solcher Puffer sollte keine Elektrolytionen in solcher Menge liefern, die ausreichen würde, das Halten des Komplexes in Lösung bei saurem pH zu stören.

Andere Hilfsstoffe, wie weitere Textilweichmacher, z.B. das Kondensationsprodukt aus Talgfettsäure mit N(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin (einem nicht-kationischen Weichmacher), Farbstoff und Parfüm, können in einem erfindungsgemässen Mittel ebenfalls enthalten sein.

Nach einem erfindungsgemässen Verfahren wird das erfindungsgemässe Mittel durch Bildung des gelösten Komplexes

zwischen dem Polycarboxylat-Polymerisat und dem nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens in wässriger Lösung und Dispergieren der organischen Kationenverbindung in der wässrigen Lösung vor oder nach dem Bilden des Komplexes hergestellt. Die schmutzabweisenden Mittel können durch Auflösen des Polycarboxylat-Polymerisats und des nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens zusammen in Wasser und Zusätzen der erforderlichen Menge der organischen Kationenverbindung und, wenn erforderlich, Einstellen der pH des Gemischs durch eine geringe Menge einer anorganischen Säure oder von Alkali hergestellt werden. Andererseits kann das Polycarboxylat-Polymerisat zu einer wässrigen Lösung des nicht-ionischen Detergens mit der organischen Kationenverbindung in Lösung oder Dispersion gegeben werden: Ist die organische Kationenverbindung unlöslich, kann ermittelt werden, ob der Polymerisat/nicht-ionisches Detergens-Komplex in Lösung ist, indem zuerst das Mittel hergestellt und zuletzt die organische Kationenverbindung zugesetzt wird.

Bei Gebrauch werden die Mittel verdünnt, indem sie zu Wasser vom pH von 7 bis 10 in Mengen gegeben werden, die ausreichen, um eine wässrige Dispersion mit 0,001 bis 0,1% Polycarboxylat-Polymerisat zu ergeben. Die Verdünnung kann in der Spülflüssigkeit nach einem Textilwaschprozess erfolgen. Die Erfindung führt also zu einer wässrigen Dispersion eines ausgefallenen ternären Komplexes mit 0,001 bis 0,1% des Polycarboxylat-Polymerisats, des nicht-ionischen Polyoxyalkylen-Detergens und des Kations einer unlöslichmachenden organischen Kationenverbindung, hergestellt durch Verdünnen des erfindungsgemässen schmutzabweisenden Mittels mit Wasser, sowie zu einem Verfahren zur Behandlung von Textilien, wobei diese in einer solchen verdünnten wässrigen Dispersion des Mittels gespült und getrocknet werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht, in denen die Mengen auf das Gewicht bezogen sind, sofern nicht anders angegeben, und die Temperaturen in °C angegeben sind.

Beispiel 1

Zu einer 1,47%igen wässrigen Lösung von Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 230 000 (mit 62,5% Carbonsäuregruppen, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats, 85 Teile) wurde ein Kondensat aus einem Gemisch linearer sekundärer C₁₁- bis C₁₅-Alkohole mit 9 Mol Äthylendioxyd (durchschnittliches Molekulargewicht von 579, HLB 13,7, 8 Teile) gegeben, das Gemisch gerührt, bis das angefallene Gel gelöst war und der pH der Lösung mit n Natriumhydroxid auf 4 eingestellt. Cetyltrimethylammoniumbromid (1,5 Teile) wurde unter Rühren zugesetzt, und nach dessen Lösung wurde das Mittel mit entmineralisiertem Wasser auf 100 Teile ausgefüllt. Das Produkt war eine klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit mit 1,25% Polyacrylsäure, 8% nicht-ionischem Polyoxyäthylen-Detergens und 1,5% organischer Kationenverbindung, wobei 0,79 Mol nicht-ionisches Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen.

Nach Zusatz von 0,4 Teilen des schmutzabweisenden Mittels zu 100 Teilen entmineralisiertem Wasser bei 20 °C und pH 7,5 in einem Tergotometer bildete sich eine trübe verdünnte Dispersion des ternären Komplexes mit einem pH von 4,5. Da hinein wurden gewaschene, mit Harz ausgerüstete Polyester-Baumwoll-Textilien (1 Teil) gebracht und die Spülflüssigkeit mit 50 U/min während 5 min bewegt, worauf die Textilien entfernt, ausgedrückt und getrocknet wurden. Ein Teil der Textilien wurde mit schmutzigem Motoröl befleckt, ein anderer Teil mit einem beispielhaften Schmutz, bestehend aus einem Gemisch von Tetradecanol und Hexadecanol mit einem Schmelzpunkt von 45 °C und einem Gehalt von 0,1% an Sedanrot als Indikator. Textilien zur Kontrolle wurden ebenso hergestellt, aber unter Verwendung von Spülwasser, in dem

kein ternärer Komplex enthalten war. Die mit Motoröl verfleckten Textilien wurden 10 min bei 50 °C mit einem Natriumdodecylbenzolsulfonat-Standard-Detergens gewaschen, die mit dem beispielhaften Schmutz verfleckten mit dem gleichen Detergens 10 min bei 35 °C. Nach dem Waschen wurden die Textilien gespült und getrocknet und ihr Reflexionsvermögen gemessen: Die aus den Ergebnissen errechneten Waschleistungen in % waren wie folgt:

Textilien verfleckt mit	Kontrolle	behandelt mit schmutzabweisendem Mittel
Motoröl	65	82
beispielhaftem Schmutz	72	77

Beispiel 2

Eine wässrige Dispersion mit einer handelsüblichen kationischen Textilweichspülverbindung folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:

	Teile
Di(hydriertes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid	2,69
Mono(hydriertes talgalkyl)trimethylammoniumchlorid	0,55
Kondensationsprodukt aus Talgfettsäure mit N(2-Hydroxyäthyl)äthylendiamin	2,34
Kondensationsprodukt aus linearem, sekundärem C ₁₁ - bis C ₁₅ -Alkohol mit 9 Mol Äthylenoxid	7,42
mit 12 Mol Äthylenoxid	0,14
Natriumcitrat	0,24
Farb- und Riechstoff	0,15
Wasser	86,47
	100,00

Zu dieser Dispersion (95,6 Teile) wurde unter Rühren eine 25%ige wässrige Lösung der Polyacrylsäure des Beispiels 1 (4,4 Teile) gegeben, und der pH der erhaltenen Dispersion wurde durch Zugabe von n wässriger Natronlauge auf 4 eingestellt. Die erhaltene trübe, bewegliche Flüssigkeit enthielt 1,1% Polyacrylsäure, 7,23% nicht-ionisches Polyoxyäthylen-Detergens (mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 581, HLB 13,7) und 3,1% organischer Kationenverbindung, wobei 0,81 Mol nicht-ionischen Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen.

Nach Zugabe von 0,4 Teilen des Mittels zu 100 Teilen Wasser von 20 °C und pH 7,5 bildete sich eine trübe, verdünnte Suspension des ternären Komplexes mit einem pH von 4,5.

Die Dispersion wurde zur Behandlung von Textilien, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet, und aus den erhaltenen Reflexionsmessungen errechneten sich die Waschleistungen in % wie folgt:

Textilien, verfleckt mit	Kontrolle	behandelt mit schmutzabweisendem Mittel
Motoröl	65	84
beispielhaftem Schmutz	72	75

Beispiel 3

Zu einer 2%igen wässrigen Lösung von Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 25000 (mit 52,3% Carbonsäuregruppen, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats, 75 Teile) wurde das Äthylenoxid-Kondensat des Beispiels 1 (5 Teile) gegeben, das Gemisch gerührt, und Cetyltrimethylammoniumbromid (1,5 Teile) wurde unter weiterem Rühren zugesetzt, bis es in Lösung gegangen war. Der pH der Lösung wurde mit n wässriger Natronlauge auf 4,9 eingestellt und das Mittel mit entmineralisiertem Wasser auf 100 Teile aufgefüllt, um eine klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit mit 1,5% Polymethacrylsäure, 5% nicht-ionischem Polyoxyäthylen-Detergens und 1,5% organischer Kationenverbindung zu ergeben, wobei 0,50 Mol nicht-ionisches Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen.

Die Dispersion wurde verdünnt und zur Behandlung von Textilien, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet, und die aus den Ergebnissen errechneten Waschleistungen in % waren wie folgt:

Textilien, verfleckt mit	Kontrolle	behandelt mit schmutzabweisendem Mittel
Motoröl	65	84
beispielhaftem Schmutz	72	77

Beispiel 4

Ein Mittel wurde hergestellt wie in Beispiel 3, mit der Ausnahme, dass das verwendete nicht-ionische Polyoxyäthylen-Detergens das Kondensationsprodukt eines linearen sekundären C₁₁-C₁₅-Alkoholgemischs mit 6 Mol Äthylenoxid (durchschnittliches Molekulargewicht 447, HLB 11,8) war. Das Produkt war eine klare, farblose, bewegliche Flüssigkeit mit 1,5% Polymethacrylsäure, 5% nicht-ionischem Polyoxyäthylen-Detergens und 1,5% organischer Kationenverbindung, wobei 0,64 Mol des nicht-ionischen Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen. Beim Verdünnen des Mittels mit Wasser vom pH 7,5 auf 20% bis zu einer Polymerisat-Konzentration von 0,005% wurde die Lösung trüb.

Beispiel 5 und 6

Zwei wässrige Dispersionen wurden mit folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

	Beispiele 5 Teile	6 Teile
Di(hydriertes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid	2,78	2,74
Mono(hydriertes talgalkyl)dimethylammoniumchlorid	0,56	0,55
Cetyltrimethylammoniumbromid	-	1,39
Kondensationsprodukt von Talgfettsäure mit N(2-Hydroxyäthyl)äthylendiamin	2,41	2,38
Kondensationsprodukt eines Gemischs linearer sekundärer C ₁₁ -C ₁₅ -Alkohole mit 9 Mol Äthylenoxid	4,50	4,50
12 Mol Äthylenoxid	0,14	0,14
Natriumcitrat	0,25	0,24
Farb- und Riechstoff	0,15	0,15
Wasser	89,20	87,91
	100,00	100,00

Zu jeder dieser Dispersionen (93,5 Teile) wurde unter Rühren eine 20%ige wässrige Lösung der Polymethacrylsäure des Bei-

spiels 3 (6,5 Teile) gegeben und der pH der erhaltenen Dispersion durch Zugabe einiger weniger Tropfen n wässriger Natronlauge auf 4 eingestellt. Die erhaltenen, trüben, beweglichen Flüssigkeiten enthielten 1,3% Polymethacrylsäure, 4,34% nicht-ionisches Polyoxyäthylen-Detergens (mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 583, HLB, 13,7) und 3,1 bzw. 4,38% organischer Kationenverbindung, wobei 0,5 Mol nicht-ionischen Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen.

Nach Zugabe von 0,4 Teilen eines jeden Mittels zu 100 Teilen Wasser von 20 °C und einem pH von 7,5 lagen trübe, verdünnte Suspensionen des ternären Komplexes mit pH-Werten von 4,5 bzw. 5 vor. Sie wurden zur Behandlung von Textilien, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet und aus den Ergebnissen folgende Waschleistungen in % errechnet:

Textilien, verfleckt mit	Kontrolle	behandelt mit schmutzabweisendem Mittel
Beispiel 5		
Motoröl	62	81
beispielhaftem Schmutz	66	71
Beispiel 6		
Motoröl	52	60
beispielhaftem Schmutz	75	80

Beispiel 7

Zu einer wässrigen Lösung mit Cetyltrimethylammoniumbromid (1,5 Teile), einem Kondensat von Kokosnussalkylamin mit 10 Mol Äthylenoxid (mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 632, HLB 13,7, 5 Teile) und entmineralisiertem Wasser (80 Teile) wurde unter Rühren eine 20%ige wässrige Lösung der Polymethacrylsäure des Beispiels 3 (7,5 Teile) gegeben. Der pH der Lösung wurde mit n wässriger Natronlauge auf 4 eingestellt und entmineralisiertes Wasser zu 100 Teilen gegeben, um ein Mittel mit 1,5% Polymethacrylsäure, 5% nicht-ionischem Polyoxyäthylen-Detergens und 1,5% organischer Kationenverbindung zu ergeben, wobei 0,45 Mol nicht-ionisches Detergens für jede Carbonsäuregruppe des Polymerisats vorlagen.

Nach Zugabe des Mittels (0,4 Teile) zu entmineralisiertem Wasser (100 Teile) bei 20 °C und einem pH von 7,5 bildete sich eine trübe, verdünnte Dispersion des ternären Komplexes mit einem pH von 5.