

①② **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.01.91**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 11 D 3/39, C 11 D 1/62,**
C 11 D 3/04

⑦① Anmeldenummer: **85114926.0**

⑦② Anmeldetag: **25.11.85**

⑤④ **Mittel und Verfahren zum Nachbehandeln gewaschener Wäsche.**

③⑩ Priorität: **03.12.84 DE 3444068**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.01.91 Patentblatt 91/01

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 086 423
DE-A-3 142 767
US-A-3 329 609
US-A-4 115 281

⑦③ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft**
auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦⑦ Erfinder: **Schindler, Norbert, Dr.**
Am Merxhof 12
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Nüsslein, Hans, Dr.**
Ludwig-Wolker-Strasse 25
D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Köppelmann, Edgar, Dr.**
Am Eichelkamp 166
D-4010 Hilden (DE)
Erfinder: **Poethkow, Jörg**
Hasseler-Richtweg 79
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)

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

Beschreibung

In gewerblichen Waschereien werden üblicherweise sehr alkalireiche Waschmittel eingesetzt. Eine Bleiche erfolgt gewöhnlich mit Hypochlorit. Wasch- und Bleichmittelreste, die der gewaschenen Wäsche nach dem letzten Spülvorgang anhaften, sind durch Spülen allein wirtschaftlich nicht zu entfernen. Die Beseitigung dieser Reste ist aber beispielsweise zur Vermeidung von Hautirritationen und zur Beseitigung eines vom Hypochlorit stammenden unangenehmen Chlorgeruchs notwendig. Hypochlorit- bzw. Chlorreste schädigen zudem die Textilfasern.

Man setzt deswegen dem letzten Spülbad Mittel mit sauren und/oder reduzierenden Bestandteilen, durch die störende Wasch- und Bleichmittelrest in nicht störende Verbindungen umgewandelt werden, zu. In vielen Fällen ist es weiterhin wünschenswert, daß gewaschene Wäsche nach dem Trocknen einen angenehmen weichen Griff aufweist; besonders trifft dies für Wäsche, die auf der Haut aufliegt, und für Frottierartikel zu. Gelegentlich ist auch eine bakteriostatische Ausrüstung der Textilien, z.B. von Rollenhandtüchern erforderlich.

Aus diesem Grunde schließt sich häufig im letzten Spülbad eine Behandlung mit einem textilweichmachenden Mittel und/oder mit antibakteriellen Wirkstoffen in wäßriger Flotte oder beim anschließenden Trocknungsgang in einem automatischen Wäschetrockner an.

Die Wäschebehandlung erfordert im allgemeinen mehrere Arbeitsgänge für "Absäuern" (Neutralisieren) und "Antichlorieren" (Reduzieren) sowie Weichmachen bzw. antibakterielle Ausrüstung. Mittel und Verfahren, mit denen gleichzeitig ein Absäuern und Antichlorieren von frisch gewaschener Wäsche sowie eine Nachbehandlung mit Textilweichmachern bzw. antibakteriellen Wirkstoffen in einem Arbeitsgang möglich ist, stellen daher für gewerbliche Waschereien eine beträchtliche Vereinfachung der Wäschenachbehandlung dar.

Die aus den US-Patentschriften 3 193 505, 3 676 353, 3 925 230, 3 984 335, 4 053 423, 4 089 786, 4 115 281 und der deutschen Patentanmeldung P 29 04 876.8 bekannten Mittel und Verfahren erfüllen die Forderung nach einer gleichermaßen guten Weichmachung bzw. antibakteriellen Ausrüstung, Absäuern und Antichlorierung in einem Arbeitsgang nicht oder nur unvollkommen, oder die Mittel lassen sich schlecht automatisch dosieren, da sie als Pulver vorliegen. Das an sich—wegen der an gewerblichen Waschmaschinen üblicherweise vorhandenen Dosiereinrichtungen für flüssige Mittel—wünschenswerte Arbeiten mit flüssigen Nachbehandlungsmitteln, die man beispielsweise durch Auflösen von pulverförmigen Mitteln zu einer Vorratslösung herstellen könnte, scheitert meist an der schlechten Löslichkeit oder der ungenügenden Lösungs- oder Dispersionsstabilität der bekannten, für den Einsatz in gewerblichen Waschereien vorgesehenen Nachbehandlungsmittel. Bekannte flüssige Mittel weisen nicht gleichzeitig absäuernde, antichlorierende und weichmachende Eigenschaften auf.

In der DE—OS 32 05 317 (EP—A—0.086.423) ist ein flüssiges Wäschenachbehandlungsmittel beschrieben, das gleichzeitig textilweichmachende, absäuernde und antichlorierende Eigenschaften miteinander verbindet. Die hier offenbarten Textilbehandlungsmittel enthalten neben quartären Ammoniumverbindungen mit textilweichmachender Wirkung Wasserstoffperoxid oder organische Percarbonsäuren als Reduktionsmittel für Chlor und Chlorverbindungen mit positiver Wertigkeit und zusätzlich Stabilisatoren für die Peroxi- Verbindungen, insbesondere das Wasserstoffperoxid. Durch Zugabe von Säuerungsmitteln, insbesondere Phosphorsäure oder saurer Salze der Phosphorsäure, aber auch andere anorganische und/oder organische Säuren bzw. Salze, wird der pH-Wert des Mittels soweit gesenkt, daß er bei höchstens 4 liegt. Diese Mittel der DE—OS 32 05 317 können darüberhinaus übliche weitere Zusatzstoffe, beispielsweise antibakterielle Wirkstoffe enthalten. Beispiele für andere Zusatzstoffe sind Dispergatoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe. Als flüssiger Träger kommt Wasser evtl. mit Zusätzen organischer wassermischbarer Lösungsmittel in Betracht.

Aus der DE—A—3142767 geht hervor, daß wäßrige Peroxidlösungen in gewissem Umfang durch Hexafluorkieselsäure stabilisiert werden.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus die zuletzt geschilderten Mittel weiterhin zu verbessern. Insbesondere will die Erfindung die Lagerstabilität und damit die Gebrauchsdauer solcher Mittel verlängern.

Die Stoffgemisch der geschilderten Art enthalten als einen wesentlichen Bestandteil Per-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid. Mit Wasserstoffperoxid, quartären Ammoniumverbindungen und einem sauren Agens, insbesondere Phosphorsäure bzw. Phosphorsäuresalzen, lassen sich bei gleichzeitiger Gegenwart eines Komplexbildners für Schwermetallionen bereits außerordentlich stabile Lösungen konfektionieren. Weiterführende Untersuchungen haben nur aber überraschender Weise gezeigt, daß bei Einsatz bzw. Mitverwendung ganz bestimmter Säuerungsmittel nochmals eine substantielle Veränderung der Lagerstabilität und damit der Gebrauchsdauer von Mitteln der geschilderten Art erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform flüssige Wäschenachbehandlungsmittel mit textilweichmachenden, absäuernden und antichlorierenden Eigenschaften, enthaltend in sauer eingestellter wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid oder eine organische Percarbonsäure, Stabilisatoren für Peroxid-Verbindungen, textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen und Säuerungsmittel sowie gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe. Das Kennzeichen der neuen Lehre liegt darin, daß als Säuerungsmittel wenigstens anteilsweise das

EP 0 184 099 B1

Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure vorliegt. Bevorzugt beträgt die Menge des Magnesiumsalzes der Hexafluorkieselsäure im Wäschebehandlungsmittel etwa 1 bis 25 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 5 bis 20 Gewichtsprozent. In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung sind die Hexafluorkieselsäure bzw. ihre Salze alleiniger oder überwiegender Bestandteil zur Säuerung des Behandlungsmittels, wobei es auch hier bevorzugt ist im wäßrigen Nachbehandlungsmittel pH-Werte nicht oberhalb 4 einzustellen. Ganz besonders geeignete Mengen dieser Säuerungsmittel liegen im Bereich von etwa 8 bis 18 Gewichtsprozent.

Als textilweichmachende Wirkstoffe eignen sich die quartären Ammoniumverbindungen mit vorzugsweise zwei langkettigen, vorzugsweise gesättigten aliphatischen Resten mit je 14 bis 26, vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und wenigstens einem quartärem Stickstoffatom im Molekül.

Die langkettigen aliphatischen Reste können geradkettig oder verzweigt sein und dementsprechend von Fettsäuren, bzw. von Fettaminen, Guerbetaminen, oder aus den durch Reduktion von Nitroparaffinen erhältlichen Alkylaminen abstammen. Bei diesen quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich insbesondere um Derivate des Ammoniaks, d.h. um die durch Alkylierung von langkettigen sekundären Aminen erhältlichen quartären Salze, wie z.B. die Verbindungen Distearyl dimethylammoniumchlorid bzw. Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid, oder um die durch Umsetzung von 1 Mol eines Aminoalkylethylendiamins oder Hydroxyalkylethylendiamins mit 2 Mol einer langkettigen C_{12} — C_{26} -Fettsäure oder deren Ester erhältlichen Imidazolinverbindungen, die anschließend durch Alkylierung in die quartären Imidazoliniumverbindungen überführt werden. In diesen quartären Ammoniumverbindungen besteht das Anion im allgemeinen aus dem Säurerest, der aus dem bei der Quaternierung verwendeten Alkylierungsmittel entstanden ist. Beispielsweise kommt als Anion daher Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Ethylsulfat-, Methan-, Ethan- oder Toluolsulfonat in Betracht. Neben diesen quartären Ammoniumverbindungen kommen als Textilweichmacher auch die Kondensationsprodukte aus 1—3 Mol Fettsäurealkylester oder $1/3$ —1 Mol Fettsäuretriglycerid mit 1 Mol eines Hydroxyalkylpolyamins, beispielsweise Hydroxyethylethylendiamin oder Hydroxyethyldiethylentriamin, in Betracht. Besonders geeignet ist das durch Umsetzung von 1 Mol eines Fettsäuretriglycerids, insbesondere gehärtetem Talg, mit 1 Mol Hydroxyethylethylendiamin bei 90—150°C erhältliche Produkt. Vorzugsweise wird als Textilweichmacher eine quartäre Ammoniumverbindung des Ammoniaktyps mit 2 C_{16} — C_{20} -Alkyl- oder Alkenylgruppen und 2 Methylgruppen im Molekül, und mit dem Chlorid-, Bromid- oder Methylsulfat-Anion, insbesondere das Distearyldimethylammoniumchlorid oder Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid eingesetzt. Diese Wirkstoffe führen bei den behandelten Textilien zu einer gleichmäßigen markanten Griffverbesserung bei gleichzeitiger antistatischer Ausrüstung ohne Fleckenbildung.

Wäsche, die mit einem Bleichmittel auf Hypochlorit-Basis behandelt wurde, haftet häufig ein schwacher Chlorgeruch an. Zur Beseitigung dieses Chlorgeruchs der Wäschestücke enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als antichlorierenden Bestandteil. Das H_2O_2 wirkt gegenüber dem stärkeren Oxidationsmittel Hypochlorit als Reduktionsmittel. Anstelle von H_2O_2 können auch organische Percarbonsäuren wie z.B. Diperazelainsäure oder Diperisophthalsäure eingesetzt werden.

Das Wasserstoffperoxid ist wegen seiner leichten Zugänglichkeit und weil es bei der Reduktion zu dem ohnehin anwesenden Wasser umgewandelt wird, bevorzugt. Ein weiterer Vorteil des H_2O_2 besteht darin, daß es keine festen Ablagerungen bilden kann.

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels gegenüber Schwermetall-, insbesondere Kupfer- und/oder Eisenionen enthält das Mittel einen Schwermetallkomplexbildner. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkylpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, wie z.B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethyltriphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure oder Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure bzw. deren Alkalisalze. Derartige Schwermetallkomplexbildner wirken auch einer durch Schwermetallionen im Spüllwasser verursachten Vergilbungstendenz der Wäsche entgegen. Besonders gute stabilisierende Wirkung weist 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure bzw. deren Alkalisalze auf.

Werden neben dem Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure weitere saure Komponenten eingesetzt, so können anorganische und/oder organische Säuren bzw. entsprechende saure Salze mitverwendet werden. Insbesondere beim Arbeiten mit Wasserstoffperoxid ist die Auswahl von zuzätzlichen Säuren bzw. sauren Salzen bevorzugt, die nicht ihrerseits mit dem Peroxid in Interaktion treten. Geeigneten sind insbesondere die Orthophosphorsäure und/oder ihre sauren Salze, beispielsweise Natrium-dihydrogenphosphat.

Die erfindungsgemäßen Mittel können übliche weitere Zusatzstoffe enthalten. Ein Beispiel hierfür sind antimikrobielle Wirkstoffe. Darunter werden hier bakterizid oder bakteriostatisch bzw. fungizid oder fungistatisch wirkende Verbindungen verstanden. Diese Wirkstoffe sollen entweder als solche oder in Form ihrer Salze wasserlöslich sein. Bei den als Zusätze geeigneten antimikrobiellen Wirkstoffen handelt es sich z.B. um solche quartären Ammoniumverbindungen, die neben einen langkettigen aliphatischen und zwei kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten einen aromatischen, über ein aliphatisches Kohlenstoffatom mit dem Stickstoffatom verknüpften, oder einen aliphatischen, Doppelungsbindungen aufweisenden organischen Rest im Molekül enthalten. Beispiele für derartige antimikrobielle quartäre Ammoniumverbindungen sind die folgenden: Dimethyl-benzyl-dodecylammoniumchlorid, Dimethyl-

EP 0 184 099 B1

benzyl-tetradecylammoniumchlorid, Dimethyl-(ethylbenzyl)-dodecyl-ammoniumchlorid, Dimethylbenzyl-decylammoniumbromid, Diethyl-benzyl-dodecylammoniumchlorid, Diethyl-benzyl-octyl-ammoniumchlorid, Dibutyl-allyl-, Methyl-ethyl-benzyl-, Ethyl-cyclohexyl-allyl-, Ethyl-crotyl-, diethylaminoethyl-dodecyl-ammoniumchlorid und insbesondere Kokosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid. Auch Dimethyldidecylammoniumchlorid ist wirksam.

5 Daneben sind auch andere antimikrobielle Wirkstoffe einsetzbar, soweit sie in Gegenwart von Perverbindungen in saurem Medium beständig sind. Hierzu gehören beispielsweise Betaine, wie z.B. Dodecyl-di(aminoethyl)glycin. Andere brauchbare antimikrobielle Wirkstoffe sind z.B. Hexamethylen-bis-(chlorphenyl)-biguanid-digluconat bzw. -dihydrochlorid und Dodecylglycin.

10 Als Dispergatoren, wie sie in den erfindungsgemäßen flüssigen Textilnachbehandlungsmitteln enthalten sein können, eignen sich insbesondere die nichtionischen Tenside ("Nonionics"). Dazu gehören Produkte, die ihre hydrophilen Eigenschaften der Anwesenheit von Polyetherketten, Aminoxyd, Sulfoxid- oder Phosphinoxidgruppen, Alkylolamidgruppierungen oder ganz allgemein einer Häufung von Hydroxylgruppen verdanken. Derartige Nonionics enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Rest mit 8—26, vorzugsweise 10—20 und insbesondere 12—18 Kohlenstoffatomen, und wenigstens einen nichtionische, wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydrophobe Rest ist meist aliphatischer, gegebenenfalls auch alicyclischer Natur; er kann mit den wasserlöslichmachenden Gruppen direkt oder über Zwischenglieder verbunden sein. Als Zwischenglieder kommen z.B. Benzolringe, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen, ether- oder esterartig gebundene Rest mehrwertiger

15 Alkohole, wie z.B. die des Ethylenglykols, des Propylenglykols, des Glycerins oder entsprechender Polyetherreste infrage. Typische, als Dispergatoren bevorzugte Nonionics sind z.B. die Anlagerungsprodukte von ca. 9 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol oder an Dodecylalkohol, Polyethylenglykole mit bis zu 50-Ethoxy-Einheiten oder Polyethoxy-polypropoxy-glykole mit bis zu 20 Ethoxy- bzw. Propoxy-Einheiten.

25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an der erfindungswesentlichen Bestandteilen liegt je nach dem Schwerpunkt der Anwendung, d.h. je nach dem, ob die Mittel besonders ausgeprägte textilweichmachende oder absäuernde oder antichlorierende (=Hypochlorit reduzierende) Eigenschaften oder besonders ausgeprägte Kombinationen dieser Eigenschaften aufweisen sollen, im Bereich folgender Mengen:

- 30 a) 1—25 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid oder organische Percarbonsäure
b) 0,1—10 Gewichtsprozent Stabilisatoren
c) 1—25 Gewichtsprozent Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure
d) 1—20 Gewichtsprozent textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen
e) 0—25 Gewichtsprozent weitere saure Verbindungen

35 f) 0—15 Gewichtsprozent antimikrobiell wirksame Substanzen
und zum Rest Wasser sowie gegebenenfalls geringe Menge Dispergatoren, Schaumregulatoren oder andere übliche Zusatzstoffe.

Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Mittel die folgenden Zusammensetzung:

- 40 a) 1—15 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid
b) 0,2—3 Gewichtsprozent Schwermetallkomplexbildner als Stabilisatoren
c) 5—20 Gewichtsprozent Hexafluorkieselsäure und/oder ihre wasserlöslichen Salze
d) 2—7 Gewichtsprozent einer textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindung
e) 0,5—7 Gewichtsprozent eines antibakteriellen Wirkstoffes sowie zum Rest Wasser und gegebenenfalls Dispergatoren in geringen Mengen.

45 Bevorzugt wird als textilweichmachenden quartäre Ammoniumverbindung insbesondere die in großem Umfang eingesetzten Verbindungen Dimethyldialkylammoniumchlorid oder Dimethyldistearylammmoniumchlorid verwendet, wovon Dimethyldistearylammmoniumchlorid besonders bevorzugt ist. Als antibakterielle Wirkstoffe werden quartäre Ammoniumverbindungen bevorzugt, insbesondere Kokosalkyldimethylbenzylammoniumchlorid. Zur Antichlorierung verwenden man insbesondere Wasserstoffperoxid, das in Gegenwart von Schwermetallkomplexbildnern ausreichende Stabilität besitzt. Geeignete Schwermetallkomplexbildner, durch welche sowohl das Wasserstoffperoxid stabilisiert wird als auch einer Verfärbung der Wäsche durch die Verwendung von Wasch-, und Spülwasser mit einem an sich störenden Gehalt an Schwermetallionen entgegengewirkt wird, sind vor allem Alkanpolyphosphonsäuren und Aminopolycarbonsäuren, insbesondere

55 Hydroxyethylendiaminotriessigsäure und/oder 1-Hydroxyethanol,1-diphosphonsäure bzw. deren Alkalisalze. Erfindungsgemäße Mittel enthalten insbesondere dann, wenn größere Mengen textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen zur Erzielung einer ausgeprägten weichmachenden Wirkung eingesetzt werden, zweckmäßigerweise geringe Menge, beispielsweise 0,5—5 Gewichtsprozent nichtionische Tenside als Dispergator.

60 Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum gleichzeitigen Weichmachen, zum Entfernen von Aktivchlor und zum Neutralisieren von alkalischen Waschmittelresten und gegebenenfalls zur antibakteriellen Ausrüstung frisch gewaschener Wäsche. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäsche im letzten Spülgang mit 0,5 bis 20 g pro Liter eines Mittels der oben beschriebenen Zusammensetzung, das man dem Spülbad zufügt, 0,5—5 Minuten lang unter ständiger Bewegung bei ca.

65 10 bis 30°C behandelt. Anschließend trennt man die Behandlungsflotte beispielsweise durch Abquetschen

EP 0 184 099 B1

oder Zentrifugieren bis auf eine Restfeuchte von ca. 10 bis ca. 100 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Wäsche, ab. Die Wäsche wird dann beispielsweise in einem Wäschetrockner getrocknet und gegebenenfalls gemangelt. Sie weist nach dem Trocknen einen weichen Griff auf. Dabei ist sie frei von alkalischen Waschmittelresten. Ein Chlorgeruch ist nicht mehr feststellbar. Durch die saure Nachbehandlung wird zudem die Inkrustation verringert, die sich in der Abnahme von der Faser anhaftenden aschebildenden Bestandteilen ausdrückt. Die so behandelte Wäsche zeigt zudem ausgesprochen antibakterielle Eigenschaften.

Beispiel

In einem Gefäß wurden mit einem intensiv wirkenden Mischer die folgenden Komponenten miteinander vermischt:

- a) 3,75 Gewichtsprozent Dimethyldistearylammoniumchlorid
- b) 3 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid (eingesetzt als 35 gewichtsprozentige wäßrige Lösung)
- c) 15 Gewichtsprozent Orthophosphorsäure
- d) 0,6 Gewichtsprozent 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure Rest Wasser

Dieses der Lehre der DE—OS 32 05 317 entsprechende Stoffgemisch wird bezüglich seines Wasserstoffperoxiderhaltungsgrades bei der Lagerung für 12 Wochen bei 40°C verglichen mit den in der nachfolgenden Tabelle unter Ziffern 2 bis 5 zusammengefaßten Wirkstoffgemischen gemäß der Erfindung. Hier ist anstelle der Phosphorsäure als Säuerungsmittel Magnesiumhexafluorsilikat eingesetzt. Die überlegene Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische bezüglich des H₂O₂-Erhaltungsgrades nach der Lagerung bei 40°C für 12 Wochen ist aus den entsprechenden Zahlenwerten ersichtlich. Die Zahlenwerte der Stoffgemische gemäß 2, 4, 5 und 6 liegen im Bereich von 79 bis 88% H₂O₂-Erhaltung gegenüber 28,5% bei der Wirkstoffmischung gemäß des Standes der Technik. Selbst das zum Vergleich eingesetzte Wirkstoffgemisch 3, das keinen Komplexbildner jedoch Magnesiumfluorsilikat enthält, ist im H₂O₂-Erhaltungsgrad noch deutlich besser als das zum Vergleich herangezogene Stoffgemisch des Standes der Technik.

TABELLE

	Dimethyl- distearyl- ammonium- chlorid %	H ₂ O ₂ %	H ₃ PO ₄ %	1-Hydroxy- ethan-1,1- diphosphon- säure %	MgSiF ₆ %	anti- bakterizider Zusatzstoff ^{x)} %	Erhaltungsgrad H ₂ O ₂ 12 Wochen 40°C %
Wirkstoff- gemisch gem. Stand der Technik	3.75	3	15	0.6	—	—	28.5
2	3.75	3	—	0.6	15	—	83
3	3.75	3	—	—	15	—	39
4	10	3	—	0.6	15	—	79
5	3.75	3	—	0.6	10	—	87
6	3.75	3	—	0.6	15	5	88

x) Benzyl-dimethyl-okosalkyl-ammoniumchlorid

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische setzt man in der Regel dem letzten Spülbad einer gewerblichen Waschmaschine—je nach Durchführung des vorausgegangenen Waschprozesses, d.h. des verbliebenen Restalkalis beziehungsweise der gewünschten Avivage oder mikrobiziden Wirkung—in einer Menge von 1 bis 5 g/l dem Spülwasser (Temperatur ca. 25°C) zu und behandelt damit die gewaschene und mit Hypochlorit gebleichte Wäsche ca. 2 Minuten lang. Nach dem Abschleudern dieser Behandlungsflotte ist durch pH-Messung der anhaftenden Feuchtigkeit festzustellen, daß alkalische Waschmittelreste auf der Wäsche neutralisiert sind. Die Wäsche weist keinen Chlorgeruch auf. Nach dem Trocknen besitzt sie einen weichen vollen Griff.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wäschenachbehandlungsmittel mit textilweichmachenden, absäuernden und

EP 0 184 099 B1

- antichlorierenden Eigenschaften, enthaltend in sauer einstellbar wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid oder eine organische Percarbonsäure, Stabilisatoren für Peroxidverbindungen, textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen und Säuerungsmittel sowie gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuerungsmittel wenigstens anteilsweise das
- 5 Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure vorliegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure in Mengen von 1 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gewichtsprozent vorliegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie andere anorganische und/oder organische Säuren und/oder ihre sauren Salze als zusätzliches Säuerungsmittel enthalten.
- 10 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- a) 1 bis 25 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid oder organische Percarbonsäuren
 - b) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Stabilisatoren
 - c) 1 bis 25 Gewichtsprozent Magnesiumsalz der Hexafluorkieselsäure
 - d) 1 bis 20 Gewichtsprozent textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen
 - 15 e) 0 bis 25 Gewichtsprozent an zusätzlichen Säuerungsmitteln
 - f) 0 bis 15 Gewichtsprozent antimikrobiell wirksame Komponenten
- und zum Rest Wasser sowie gegebenenfalls geringe Mengen Dispergatoren, Schaumregulatoren oder andere übliche Zusatzstoffe enthalten.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß als textilweichmachende
- 20 quartäre Ammoniumverbindungen Dimethyldialgalkylammoniumchlorid oder Dimethyldistearylammmoniumchlorid vorliegen.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß als textilweichmachende quartäre Ammoniumverbindungen Dimethyldialgalkylammoniumchlorid oder Dimethyldistearylammmoniumchlorid vorliegen.
- 25 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1—6, dadurch gekennzeichnet, daß als antibakterielle Wirkstoffe quartäre Ammoniumverbindungen, vorzugsweise Benzyl-dimethyl-alkylammonium-chlorid, insbesondere Benzyl-dimethyl-kokosalkylammoniumchlorid, vorliegen.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisatoren Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere aus der Gruppe der Alkanpolyphosphonsäuren und/oder
- 30 der Aminopolycarbonsäuren enthalten.
9. Mittel einem der nach Ansprüche 1—8, daß sie geringe Mengen nichtionischer Tenside als Dispergatoren enthalten.
10. Verfahren zum gleichzeitigen Weichmachen, Neutralisieren alkalischer Waschmittelreste, Entfernen von Aktivchlor und gegebenenfalls zum antimikrobiellen Ausrüsten frisch gewaschener Wäsche
- 35 in wässriger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wäsche beim Spülen unter Zusatz von 0,5 bis 20 Gramm des Mittels nach den Ansprüchen 1 bis 9 pro Liter Spülbad 0,5 bis 5 Minuten lang unter ständiger Bewegung behandelt und anschließend die Nachbehandlungsflotte durch Abquetschen oder Zentrifugieren bis auf eine Restfeuchte von ca. 10 bis ca. 100 Gewichtsprozent—bezogen auf das Trockengewicht der Wäsche—von der Wäsche abtrennt.

Revendications

1. Agents liquides de post-traitement du linge doués de propriétés adoucissantes pour textiles, désacidifiantes et antichlorantes, contenant dans une solution aqueuse acidifiée de l'eau oxygénée ou un
- 45 acide percarboxylique organique, des stabilisants pour les composés peroxydes, des composés d'ammonium quaternaire adoucissant les textiles et des acidifiants, ainsi que le cas échéant, d'autres additifs usuels, caractérisés en ce que l'acidifiant comprend au moins en partie le sel de magnésium de l'acide hexafluorosilicique.
2. Agents selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent le sel de magnésium de l'acide
- 50 hexafluorosilicique dans des proportions comprises dans la plage allant de 1 à 25 pour cent en poids, de préférence en proportions de 5 à 20 pour cent en poids.
3. Agents selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme acidifiant supplémentaire d'autres acides inorganiques et/ou organiques et/ou leurs sels acides.
4. Agents selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent:
- 55 a) 1 à 25% en poids d'eau oxygénée ou d'acides percarboxyliques organiques
- b) 0,1 à 10% en poids de stabilisants
- c) 1 à 25% en poids de sel de magnésium de l'acide hexafluorosilicique
- d) 1 à 20% en poids de composés d'ammonium quaternaire adoucissant les textiles
- e) 0 à 25% en poids d'acidifiants supplémentaires
- 60 f) 0 à 15% en poids d'agents antimicrobiens
- et pour le reste, de l'eau ainsi qu'éventuellement de faibles quantités de dispersifs, régulateurs de mousse ou autres additifs usuels.
5. Agents selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composés d'ammonium quaternaire adoucissant les textiles, du chlorure de diméthyl-di-(alkyl de suif)ammonium ou
- 65 du chlorure de diméthyl-distéaroylammonium.

EP 0 184 099 B1

6. Agents selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme composés d'ammonium quaternaire adoucissant les textiles, du chlorure de diméthyl-di(alkyl de suif)ammonium ou du chlorure de diméthyl-distéaroylammonium. (texte identique)

7. Agents selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme substances actives antibactériennes des composés d'ammonium quaternaire, de préférence des chlorures de benzyl-diméthyl-alkylammonium, en particulier du chlorure de benzyl-diméthyl-cocosalkylammonium.

8. Agents selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme stabilisants des complexants pour les métaux lourds, faisant partie en particulier du groupe des acides alcanepolyphosphoniques et/ou des acides aminopolycarboxyliques.

9. Agents selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme dispersifs de faibles quantités de tensioactifs non ioniques.

10. Procédé permettant à la fois d'adoucir, neutraliser les résidus de détersifs alcalins, éliminer le chlore actif, et éventuellement conférer une protection antibactérienne au linge venant d'être lavé, caractérisé en ce que l'on traite le linge au cours du rinçage par addition de 0,5 à 20 g de l'agent selon les revendications 1 à 9 par litre de bain de rinçage, pendant 0,5 à 5 minutes sous agitation permanente, le bain de traitement étant ensuite séparé du linge, par écrasement ou centrifugation jusqu'à obtention d'une humidité résiduelle d'environ 10 à environ 100% en poids par rapport au poids du linge à l'état sec.

Claims

1. A liquid preparation for aftertreating washing having fabric softening, acidifying and antichlorinating properties and containing, in acidified aqueous solution, hydrogen peroxide or an organic percarboxylic acid, stabilizers for peroxide compounds, fabric-softening quaternary ammonium compounds and acidifying agents and also, if desired, other standard additives, characterized in that the magnesium salt of hexafluorosilicic acid is at least partly present as the acidifying agent.

2. A preparation as claimed in Claim 1, characterized in that the magnesium salt of hexafluorosilicic acid are present in quantities of from 1 to 25% by weight and preferably in quantities of from 2 to 20% by weight.

3. A preparation as claimed in Claims 1 or 2, characterized in that it contains other inorganic and/or organic acids and/or their acidic salts as additional acidifying agent.

4. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 3, characterized in that it contains

a) 1 to 25% by weight of hydrogen peroxide or organic percarboxylic acids,

b) 0.1 to 10% by weight of stabilizers,

c) 1 to 25% by weight of the magnesium salt of hexafluorosilicic acid,

d) 1 to 20% by weight of fabric-softening quaternary ammonium compounds,

e) 0 to 25% by weight of additional acidifying agents,

f) 0 to 15% by weight of antimicrobial components,

and, for the rest, water and optionally small quantities of dispersants, foam regulators or other standard additives.

5. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 4, characterized in that it contains dimethyl ditallow alkyl ammonium chloride or dimethyl distearyl ammonium chloride as the fabric-softening quaternary ammonium compound.

6. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 5, characterized in that it contains dimethyl ditallow alkyl ammonium chloride or dimethyl distearyl ammonium chloride as the fabric-softening quaternary ammonium compound.

7. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 6, characterized in that the antibacterial components are quaternary ammonium compounds, preferably benzyl dimethyl alkyl ammonium chlorides and more especially benzyl dimethyl coconut oil alkyl ammonium chloride.

8. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 7, characterized in that it contains complexing agents for heavy metals, more especially from the group comprising alkane polyphosphonic acids and/or aminopolycarboxylic acids, as stabilizers.

9. A preparation as claimed in any of Claims 1 to 8, characterized in that it contains small quantities of nonionic surfactants as dispersants.

10. A process for softening, neutralizing alkaline detergent residues, removing active chlorine and, optionally, antimicrobially finishing freshly washed washing in aqueous solution, characterized in that the washing is treated for 0.5 to 5 minutes during rinsing with from 0.5 to 20 g/l of the preparation claimed in Claims 1 or 9 added to the rinsing water, the washing being kept in motion throughout the treatment, after which the aftertreatment solution is removed from the washing by squeezing out or centrifuging to a residual moisture content of from about 10 to about 100% by weight, based on the dry weight of the washing.