



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 375 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3779/85

(51) Int.Cl.⁵ : **C11D 1/835**

(22) Anmeldetag: 31.12.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(30) Priorität:

31.12.1984 US 687816 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY
10022 NEW YORK (US).

(54) FLÜSSIGE WASCHMITTELZUSAMMENSETZUNG

(57) Ein Gemisch aus nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und einem kationischen Tensid, gewährleistet eine bessere Reinigung als äquivalente Mengen jeder der beiden Tensidverbindungen allein. Das nichtionische Tensid besitzt einen organischen hydrophoben Teil und einen organischen hydrophilen Teil mit einer endständigen Hydroxylgruppe, die durch einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Rest ersetzt ist.

AT 394 375 B

Die Erfindung betrifft flüssige Waschmittelzusammensetzungen, insbesondere Textilwaschmittel, mit verbesserter Reinigungskraft.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen über Waschmittelzusammensetzungen, die kationische Weichmachungsmittel einschließlich der quaternären Ammoniumverbindungen, die teilweise auch als Tensid oder reinigende Verbindungen wirken können, mit nichtionischen Tensiden 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, etc. Zusätzlich dazu werden 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 Textilweichmachungsmittel und anderem ionischen Tensid oder Modifizierungsmittel, wie zwitterionische Tenside, amphotere Tenside und dergleichen beschrieben.

Die US-PS 4 222 905 betrifft Waschmittelzusammensetzungen, die in flüssiger Form vorliegen können und aus bestimmten nichtionischen Tensiden und bestimmten kationischen Tensiden in einem Gewichtsverhältnis von nichtionischem zu kationischem Tensid von 5 : 1 bis etwa 1 : 1 formuliert sind.

Gemischte nichtionische/kationische Tensidzusammensetzungen mit einem nichtionischen/kationischen Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 1 bis 40 : 1, in denen das nichtionische Tensid auf die Klasse mit einem hydrophil-lipophilen Gleichgewicht (HLB) von etwa 5 bis etwa 17 beschränkt ist und in denen das kationische Tensid auf die Klasse der mono(höher)alkylquaternären Ammoniumverbindungen begrenzt ist, in denen das höhere Alkyl etwa 20 bis etwa 30 Kohlenstoffatome aufweist, sind in US-PS 4 239 659 beschrieben.

Andererseits ist aus US-PS 4 749 512 (= DE-OS 3 511 516), die nicht vorveröffentlicht ist, ebenfalls bekannt, daß nichtionische Tenside mit endständiger Säuregruppe die Viskosität regulieren und Gelbildung verhindern können und dadurch die Abgebbarkeit und Verteilbarkeit, Dispergierbarkeit und Stabilität der nichtwäßrigen, flüssigen, nichtionischen Tensidzusammensetzungen verbessern. In dieser Anmeldung wird auch angegeben, daß das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe bei Zugabe zu der Waschlösung in ein anionisches Tensid übergeführt wird. Trotzdem geht man nicht davon aus, daß die nichtionischen Tenside mit Säureendgruppe wesentlich zu der Gesamtreinigungswirkung, d. h. Waschkraft der nichtionischen Tensidzusammensetzung, beitragen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Reinigungskraft sowohl von flüssigen Waschmittelzusammensetzungen derart zu verbessern, daß diese Zusammensetzungen beispielsweise in konzentrierterer Form verfügbar sind, was eine Verringerung der Verpackungskosten ermöglicht und für den Verbraucher angenehmer und bequemer ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Reinigungskraft von flüssigen Waschmittelzusammensetzungen durch die Anwesenheit eines Gemisches aus nichtionischem Tensid mit Säureendgruppe und kationischem Tensid gesteigert werden kann.

Zur Lösung der Aufgabe der Erfindung wird daher eine flüssige Waschmittelzusammensetzung vorgeschlagen, die im wesentlichen aus einem Gemisch aus einem nichtionischen Tensid mit endständiger Säuregruppe und einem kationischen Tensid, wobei das nichtionische Tensid einen organischen hydrophoben Teil und einen organischen hydrophilen Teil mit einer endständigen Hydroxylgruppe besitzt, die durch einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Rest ersetzt ist, besteht. Die Reinigungskraft der nichtionischen Tenside mit endständiger Säuregruppe wird insbesondere durch Anwesenheit eines quaternären Ammoniumsalztensides synergistisch gesteigert. Die verbesserte Reinigungswirkung kann mit einem relativ breiten Verhältnisbereich von nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und quaternärem Ammoniumsalztensid erhalten werden, wobei die beste Reinigungswirkung bei Molverhältnissen von etwa 1 : 1 beobachtet wurde.

Das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe, das eine wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen ist, kann als nichtionisches Tensid angesehen werden, das in der Weise modifiziert ist, daß eine freie Hydroxyl(OH)gruppe desselben zu einem Rest mit einer Carboxyl(COOH)gruppe umgewandelt ist, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Polycarbonsäureanhydrid, wie Bernsteinsäureanhydrid. Insbesondere besitzt das nichtionische Tensid einen organischen hydrophoben Teil und einen organischen hydrophilen Teil, wobei der letztere eine endständige Hydroxylgruppe trägt, die zu einem eine Carboxylgruppe aufweisenden Rest modifiziert ist. Vorzugsweise ist das Reaktionsprodukt aus dem nichtionischen Tensid und dem Polycarbonsäureanhydrid der Teil-, z. B. Halbester der Polycarbonsäure.

Im folgenden werden spezielle Beispiele für das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe und Verfahren zur Herstellung desselben gezeigt.

Beispiel A

400 g eines nichtionischen Tensids, nämlich eines C₁₃-C₁₅-Alkanols, das mit 6 Ethylenoxid- und 3 Propylenoxideinheiten pro Alkanoleinheit alkoxyliert ist (Plurafac RA30), wurden mit 32 g Bernsteinsäureanhydrid vermischt und 7 Stunden auf 100 °C erhitzt. Dann wurde das Gemisch abgekühlt und zur Entfernung nicht umgesetzten Bernsteinsäureanhydrids filtriert. Die Infrarotanalyse ergab, daß etwa die Hälfte des nichtionischen Tensids in ihren Säurehalbester übergeführt wurde. Das erhaltene Produkt ist daher ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen von nicht

modifiziertem nichtionischen Tensid und dem Halbester desselben mit endständiger Säuregruppe. Das Gemisch kann als solches ohne Abtrennung des nicht modifizierten nichtionischen Tensids verwendet werden.

Beispiel B

522 g des unter dem Namen Dobanol 25-7 (Ethoxylierungsprodukt aus einem C₁₂-C₁₅-Alkanol mit etwa 7 Ethylenoxideinheiten pro Alkanolmolekül) verkauften nichtionischen Tensids wurden mit 100 g Bernsteinsäureanhydrid und 0,1 g Pyridin (das als Veresterungskatalysator dient) vermischt und 2 Stunden auf 260 °C erhitzt, abgekühlt und zur Entfernung nicht umgesetzter Bernsteinsäureverbindung filtriert. Die Infrarotanalyse ergab, daß im wesentlichen alle freien Hydroxylgruppen des Tensids umgesetzt waren.

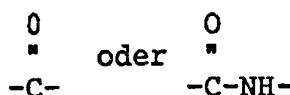
Andere Veresterungskatalysatoren, wie beispielsweise Alkalimetallalkoxide, z. B. Natriummethoxid, können anstelle von oder zusammen mit dem Pyridin verwendet werden.

Beispiel C

Beispiel B wurde wiederholt, wobei 1000 g Dobanol 91-5 (das Ethoxylierungsprodukt aus einem C₉-C₁₁-Alkanol mit etwa 5 Ethylenoxideinheiten je Alkanolmolekül) und 265 g Bernsteinsäureanhydrid zur Anwendung gelangten.

In den obigen Beispielen ist der die Carbonsäuregruppe aufweisende Rest an das nichtionische Tensid über eine Carbonsäureesterverknüpfung gebunden. Anstelle des Bernsteinsäureanhydrids können andere Polycarbonsäure- und Säureanhydridverbindungen verwendet werden, wie beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Malonsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Zitronensäure und dergleichen.

Erfindungsgemäß ist auch die Anwendung anderer Verknüpfungen als Carbonsäureesterverknüpfungen möglich, wie Ether-, Thioether- oder Urethanverknüpfungen, die durch an sich bekannte Reaktionen gebildet werden. Beispielsweise kann das nichtionische Tensid zur Bildung einer Etherverknüpfung mit einer starken Base (um beispielsweise seine Hydroxylgruppe in eine ONa-Gruppe umzuwandeln) behandelt und dann mit einer Halogencarbonsäure, wie Chloressigsäure oder Chlorpropionsäure oder der entsprechenden Bromverbindung, zur Umsetzung gebracht werden. Die erhaltene Carbonsäure kann dann die Formel R-Y-ZCOOH aufweisen, worin R der Rest eines nichtionischen Tensids (nach Entfernung einer endständigen OH-Gruppe) ist, Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und Z ein organisches Verbindungsglied, wie beispielsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit z. B. 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bedeutet, die an den Sauerstoff (oder Schwefel) der Formel direkt oder über eine dazwischen liegende Verknüpfung, wie eine Sauerstoff oder Stickstoff enthaltende Gruppe, z. B.



gebunden sein kann.

Die als Ausgangsverbindung für das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe oder direkt als nichtionisches Tensid zur Durchführung der Erfindung angewandten nichtionischen Tenside können aus zahlreichen Verbindungen ausgewählt sein, die hinreichend bekannt und ausführlich von Schwartz, Perry und Berch in Surface Active Agents, Band 2, veröffentlicht 1958 von Interscience Publishers, sowie in McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Jahrgang 1969, beschrieben sind. Im allgemeinen sind die nichtionischen Tenside mit niederem Alkoxy polyalkoxylierte Lipophile, wobei das erwünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht durch Addition einer hydrophilen Poly(niedrigen)alkoxygruppe an eine lipophile Gruppe erhalten wird. Eine bevorzugte Klasse nichtionischer Tenside sind die poly(niedr.)alkoxylierten höheren Alkanole, wobei das Alkanol 10 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist und die Zahl der Mole des niederen Alkylenoxids (mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen) 3 bis 12 beträgt. Von diesen Substanzen sind jene bevorzugt, in denen das höhere Alkanol ein höherer Fettalkohol mit 10 oder 11 bzw. 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und die 5 bis 8 oder 5 bis 9 niedere Alkoxygruppen pro Mol aufweisen. Vorzugsweise ist das niedere Alkoxy Ethoxy, in manchen Fällen kann es in erwünschter Weise mit Propoxy vermischt sein, wobei das letztere, falls es anwesend ist, im allgemeinen in geringerer (weniger als 50 %) Menge vorliegt. Exemplarisch für diese Verbindungen sind jene, in denen das Alkanol 12 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt und die etwa 7 Ethylenoxidgruppen pro Mol aufweisen, z. B. Neodol 25-7 und Neodol 23-6,5, Produkte der Shell Chemical Company, Inc. Das erstere ist ein Kondensationsprodukt eines Gemischs höherer Fettalkohole mit durchschnittlich etwa 12 bis 15 Kohlenstoffatomen mit etwa 7 Molen Ethylenoxid, und das letztere ist ein entsprechendes Gemisch, wobei der Kohlenstoffgehalt des höheren Fettalkohols 12 oder 13 beträgt und die Zahl der anwesenden Ethylenoxidgruppen durchschnittlich etwa 6,5 ist. Die höheren Alkohole sind primäre Alkanole. Andere Beispiele derartiger Tenside umfassen Tergitol 15-S-7 und Tergitol 15-S-9, die beide lineare sekundäre Alkoholethoxylate der Union Carbide

Corp. sind. Das erstere ist ein gemischtes Ethoxylierungsprodukt eines linearen sekundären Alkanols aus 11 bis 15 Kohlenstoffatomen mit 7 Molen Ethylenoxid, das letztere ist ein ähnliches Produkt mit 9 Molen Ethylenoxid.

Eine besonders bevorzugte Gruppe nichtionischer Tenside auf Basis linearer sekundärer Alkanole sind von der British Petroleum Co unter der Bezeichnung „Surfactant T“ erhältlich. Die nichtionischen Surfactant T Tenside erhält man durch Ethoxylierung von sekundären C₁₃ Alkoholen. Sie besitzen eine „enge Verteilung“ von Ethylenoxid (EO) Einheiten von Molekül zu Molekül und haben die folgenden Eigenschaften:

	<u>nichtionisches Tensid</u>	<u>EO-Gehalt</u>	<u>Gießpunkt (°C)</u>	<u>Trübungspunkt (1 %ige Lösung)(°C)</u>
	Surfactant T5	5	< -2	< 25
	Surfactant T7	7	-2	38
	Surfactant T8*	8	2	48
15	Surfactant T9	9	6	58
	Surfactant T12	12	20	88

* "Surfactant T8" wurde künstlich durch Vermischen gleicher Teile von Surfactant T7 und Surfactant T9 (1 : 1 Gemisch) hergestellt.

Das nichtionische Tensid aus einem linearen sekundären C₁₃-Fettalkohol, der mit durchschnittlich 8 Molen Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol kondensiert, ist) und in dem im wesentlichen keine Moleküle weniger als 7 oder mehr als 9 Mole EO aufweisen, beispielsweise weniger als 10 Gew.% und vorzugsweise weniger als 3 Gew.% der niederen und hohen EO Substitutionen insgesamt, ist ein besonders bevorzugtes flüssiges, nichtionisches Tensid im Hinblick auf seine gute Ausgewogenheit zwischen relativ niederem Gießpunkt, relativ hohem Trübungspunkt und vor allem deshalb, weil es bei Zugabe zu kaltem Wasser, beispielsweise bei niederen Temperaturen von etwa 5 °C oder darunter, keiner Gelbildung unterliegt.

Als Bestandteil des nichtionischen Tensids in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch nichtionische Tenside mit höherem Molekulargewicht brauchbar, wie Neodol 45-11, bei dem es sich um ähnliche Ethylenoxidkondensationsprodukte höherer Fettalkohole handelt, wobei der höhere Fettalkohol 14 oder 15 Kohlenstoffatome besitzt und die Zahl der Ethylenoxidgruppen pro Mol etwa 11 ist. Diese Produkte werden ebenfalls von Shell Chemical Company hergestellt.

Andere brauchbare nichtionische Tenside sind die der Plurafac Serie von BASF Chemical Company, bei denen es sich um das Reaktionsprodukt eines höheren linearen Alkohols und eines Gemischs aus Ethylen- und Propylenoxiden handelt, die eine gemischte Kette aus Ethylenoxid und Propylenoxid und eine endständige Hydroxylgruppe enthalten. Beispiele umfassen Plurafac RA30, Plurafac RA40 (ein C₁₃-C₁₅ Fettalkohol, der mit 7 Molen Propylenoxid und 4 Molen Ethylenoxid kondensiert ist), Plurafac D25 (ein mit 5 Molen Propylenoxid und 10 Molen Ethylenoxid kondensierter C₁₃-C₁₅-Fettalkohol) und Plurafac B26. Eine andere Gruppe bevorzugter flüssiger, nichtionischer Tenside ist von Shell Chemical Company, Inc. unter dem Namen Dobanol erhältlich: Dobanol 91-5 ist ein ethoxylierter C₉-C₁₁-Fettalkohol mit durchschnittlich 5 Molen Ethylenoxid; Dobanol 25-7 ist ein ethoxylierter C₁₂-C₁₅-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 Molen Ethylenoxid etc.

Bei den bevorzugten, mit niederen Alkoxygruppen polyalkoxylierten höheren Alkanolen macht die Zahl der niederen Alkoxygruppen zur Erzielung des besten Gleichgewichts von hydrophilen und lipophilen Anteilen im allgemeinen 40 bis 100 % der Zahl der Kohlenstoffatome in dem höheren Alkohol, vorzugsweise 40 bis 60 % derselben, aus, wobei das nichtionische Tensid oder Waschmittel vorzugsweise mindestens 50 % an diesem bevorzugten Poly(nieder)alkoxy(höher)alkanol enthält. Alkanole mit höherem Molekulargewicht und verschiedene andere normalerweise feste, nichtionische Tenside und oberflächenaktive Substanzen können zur Gelierung der flüssigen Waschmittel beitragen und werden infolgedessen vorzugsweise aus den Zusammensetzungen der Erfindung, die als nichtwäßrige Flüssigkeiten vorliegen, weggelassen oder in ihrer Menge beschränkt, obwohl geringe Anteile derselben wegen ihrer Reinigungsfähigkeiten etc. verwendet werden können. Sowohl für die bevorzugten als auch für die weniger bevorzugten nichtionischen Tenside gilt, daß die darin anwesenden Alkylgruppen im allgemeinen linear sind, obwohl Verzweigung toleriert werden kann, wie beispielsweise an einem Kohlenstoffatom, das dem endständigen Kohlenstoffatom der geraden Kette benachbart oder zwei Kohlenstoffatome davon entfernt und weg von der Ethoxygruppe ist, falls dieses verzweigte Alkyl nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome lang ist.

Normalerweise überschreitet die Zahl der Kohlenstoffatome in einer solchen verzweigten Konfiguration kaum 20 % des Gesamtkohlenstoffgehalts des Alkyls. In ähnlicher Weise kann, obwohl lineare Alkyle, die endständig mit

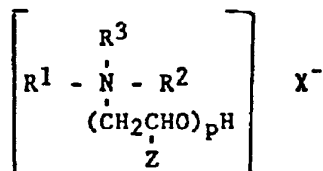
den Ethylenoxidketten verbunden sind, höchst bevorzugt sind und die beste Kombination an Reinigungskraft, Bioabbaubarkeit und nichtgelbildenden Eigenschaften gewährleisten, eine mittlere oder sekundäre Verknüpfung mit dem Ethylenoxid in der Kette vorliegen, wie bei den oben beschriebenen nichtionischen Surfactant Tensiden. Wenn Propylenoxid in der niederen Alkylenoxidkette anwesend ist, macht es normalerweise weniger als 20 % derselben und vorzugsweise weniger als 10 % derselben aus.

Wenn größere Mengen an nicht endständig alkoxylierten Alkanolen, Propylenoxid enthaltenden poly(niedr.)alkoxylierten Alkanolen und weniger hydrophil-lipophil ausgeglichenen nichtionischen Tensiden als oben erwähnt angewandt werden und wenn andere nichtionische Tenside anstelle der bevorzugten nichtionischen Tenside verwendet werden, kann das erhaltene Produkt hinsichtlich Reinigungskraft, Stabilität, Viskosität und Gelverhalten weniger gut sein als die bevorzugten nicht wäßrigen, flüssigen Zusammensetzungen, doch kann die Anwendung der viskositäts- und gelierungsregulierenden Verbindungen die Eigenschaften der Waschmittel auf Basis dieser nichtionischen Tenside ebenfalls verbessern. In manchen Fällen, etwa bei Anwendung eines mit niederem Alkoxy polyalkoxylierten höheren Alkanols, das häufig wegen seiner Reinigungskraft eingesetzt wird, wird die Menge desselben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener Versuche bestimmt oder begrenzt, um zwar die erwünschte Waschkraft zu erzielen und dennoch ein nicht gelierendes Produkt erwünschter Viskosität zu erhalten. Auch wurde gefunden, daß es nur selten notwendig ist, die höhermolekularen nichtionischen Tenside wegen ihrer Reinigungseigenschaften einzusetzen, da die bevorzugten nichtionischen Tenside gemäß Erfindung hervorragende Reinigungsmittel sind und darüber hinaus gewährleisten, daß die flüssigen Waschmittel über die erwünschte Viskosität verfügen, ohne bei niedrigerer Temperatur ein Gel zu bilden. Natürlich besteht ein breiter Spielraum bei der Wahl der nichtionischen Tenside für die wäßrigen und festen Waschmittelzusammensetzungen gemäß Erfindung. Mischungen von 2 oder mehr dieser flüssigen nichtionischen Substanzen können ebenfalls verwendet werden und in manchen Fällen von Vorteil sein.

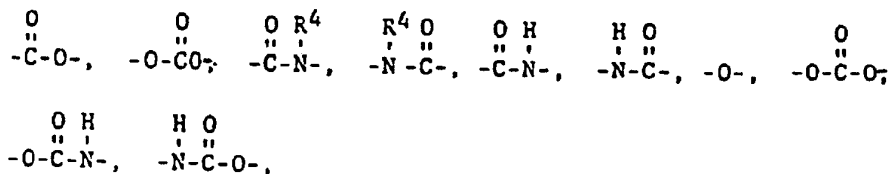
Das nichtionische Tensid mit Säureendgruppe wird im Gemisch mit einem kationischen Tensid verwendet, wobei die Waschkraft in synergistischer Weise erhöht wird. In Verbindung mit dem nichtionischen Tensid mit endständiger Säuregruppe kann im wesentlichen jede kationische Substanz mit Tensideigenschaften verwendet werden. Eine bevorzugte Klasse kationischer Tenside sind die ethoxylierten, quaternären Ammoniumsalze, Tensidverbindungen die mit bis zu etwa 12 Ethylenoxidgruppen polyethoxyliert sind, welche an einer oder zwei der 4 verfügbaren Stellungen des quaternären Stickstoffatoms stehen.

Im allgemeinen kann in den Zusammensetzungen der Erfindung jede der kationischen Tensidverbindungen verwendet werden, die in der erwähnten US-PS 4 259 217, Spalten 8 bis 15 beschrieben sind.

Die besonders bevorzugten kationischen oben erwähnten Tenside haben die allgemeine Formel



worin R^1 ein organischer Rest ist, enthaltend eine gerade oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe, gegebenenfalls mit bis zu 3 Phenyl- oder Hydroxygruppen substituiert und gegebenenfalls, unterbrochen durch bis zu 4 Strukturen der Gruppe aus



und Mischungen derselben, wobei R^4 eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder

eine Benzylgruppe, und welcher 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich bis zu 12 Ethylenoxidgruppen enthalten kann, worin R^2 die Gruppe R^1 oder eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder eine Benzylgruppe darstellt; worin R^3 die Gruppe oder R^2 oder $(CH_2CHZO)_qH$ ist; worin Z Wasserstoff oder Methyl bedeutet und q und p unabhängig für Zahlen von 1 bis 12 stehen; und worin X ein wasserlösliches Anion wie Halogenid, Methylsulfat, Sulfat, Nitrat etc., ist.

Es ist bevorzugt, daß in der obigen Formel R^1 eine Alkyl- oder eine Alkenylgruppe mit etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, die gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituiert ist und zusätzlich bis zu 12 Ethylenoxidgruppen enthalten kann; daß R^2 die Gruppe R^1 oder eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der eine Benzylgruppe darstellt; daß R^3 die Gruppe R^2 oder $(C_2H_4O)_qH$ ist; daß Z ein Wasserstoffatom ist; und daß q und p unabhängig für Zahlen von 1 bis 12 stehen.

Beispiele der kationischen, ethoxylierten, quaternären Ammoniumtensidverbindungen umfassen Dipolyethoxylaurylhydroxyethylammoniumchlorid, Dipolyethoxystearylmethylammoniumchlorid, Polyethoxydistearylmethylammoniumchlorid, N-Polyethoxy-N-polyethoxyliertes C_{16} -alkyl-N,N-dimethylammoniumchlorid, Dipolyethoxypalmitylalkylmethylammoniummethosulfat, etc.

Spezielle Beispiele dieser Klasse kationischer Tenside umfassen das N-Ethyl-N-kokoammonium-ethoxylat(15)bisulfat Quaternium(54), in dem die Gesamtmenge der Ethoxygruppen durchschnittlich 15 Mole Ethylenoxid je Mol quaternärem Stickstoff beträgt, N-Methyl-N-oleylammoniumethoxylat(2), in dem durchschnittlich 2 Mole Ethylenoxid je Mol quaternärem Stickstoff anwesend sind, N-Methyl-N-stearylammoniumpropoxylat(15)bisulfat, in dem durchschnittlich 15 Mole Propylenoxid je quaternärem Stickstoff anwesend sind, und dergleichen.

In der bevorzugten Ausbildungsform der Erfindung werden das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe und das kationische Tensid in einem im wesentlichen 1 : 1 molaren Komplex kombiniert. Jedoch können auch molare Überschüsse jeder Komponente verwendet werden, beispielsweise Molverhältnisse von nichtionischem Tensid mit Säureendgruppe zu kationischem Tensid in dem Bereich von etwa 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5.

Obwohl das Gemisch aus nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und kationischem Tensid bei alleiniger Anwendung eine gesteigerte Reinigungskraft gewährleistet, ist es bevorzugt, das Tensidgemisch in Kombination mit mindestens einem anderen Tensid zu verwenden. Bei den bevorzugten flüssigen Waschmittelzusammensetzungen ist das anderen Tensid vorzugsweise eines der oben beschriebenen flüssigen nichtionischen Tenside, beispielsweise das Surfactant T8 (das als solches direkt oder als Gemisch aus Surfactant T7 und Surfactant T9 hergestellt sein kann), das allein oder in Kombination mit einer geringeren Menge eines anionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tensids verwendet wird. Diese anderen Arten ionischer und amphoterer Tenside sind hinreichend bekannt und können alle verwendet werden.

Die besonders bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung sind daher Tensidgemische aus

(A)einem flüssigen nichtionischen Tensid,

(B)einem nichtionischen Tensid mit einem organischen hydrophoben Teil und einem organischen hydrophilen Teil, wobei der hydrophile Teil eine endständige Hydroxylgruppe aufweist, die durch Überführung in einen Rest mit einer Carboxylgruppe modifiziert ist (das ist ein nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe), und

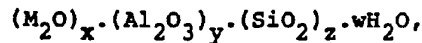
(C)einem kationischen Tensid, vorzugsweise einem ethoxylierten quaternären Ammoniumsalz.

Die Menge der Komponente (A) liegt im allgemeinen in dem Bereich von etwa 40 bis etwa 90, vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 80 %, bezogen auf das Tensidgemisch, und die Gesamtmenge der Komponenten (B) plus (C) beträgt dementsprechend etwa 10 bis etwa 60, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 50 %, des Tensidgemischs. Ferner können bis zu etwa 20, vorzugsweise bis zu etwa 10, besonders bevorzugt bis zu etwa 5 %, des flüssigen nichtionischen Tensids durch ein anderes, z. B. ein anionisches Tensid, wie beispielsweise lineares Alkylbenzolsulfonat, Paraffinsulfonat, Olefinsulfonat, Alkoholsulfonat etc., ersetzt sein.

Zusätzlich zu dem Tensidgemisch aus (A), (B) und (C) kann die Waschmittelzusammensetzung der Erfindung auch, was vorzugsweise der Fall ist, wasserlösliche Tensidbuildersalze enthalten. Typische geeignete Builder umfassen beispielsweise die in den US-PS 4 316 812, 4 264 466 und 3 630 929 beschriebenen. Wasserlösliche, anorganische, alkalische Buildersalze, die allein mit der Tensidverbindung oder im Gemisch mit anderen Buildern verwendet werden können, sind Alkalimetallcarbonat, Borate, Phosphate, Polyphosphate, Bicarbonate und Silikate (Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze können ebenfalls verwendet werden). Spezielle Beispiele solcher Salze sind Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumtetraborat, Natriumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphat, Natriumbicarbonat, Kaliumtripolyphosphat, Natriumhexametaphosphat, Natriumsesquicarbonat, Natriummono- und diorthophosphat und Kaliumbicarbonat. Natriumtripolyphosphat (TPP) ist besonders bevorzugt. Die

Alkalimetallsilikate sind wertvolle Buildersalze, welche auch die Zusammensetzung gegenüber Teilen der Waschmaschine antikorrosiv machen können. Natriumsilikate mit $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen von 1,6/1 bis 1/3,2, insbesondere etwa 1/2 bis 1/2,8, sind bevorzugt. Kaliumsilikate der gleichen Verhältnisse können ebenfalls verwendet werden.

Eine andere Klasse erfindungsgemäß anwendbarer Builder sind die wasserunlöslichen Aluminosilikate, und zwar sowohl die kristallinen als auch die amorphen. Verschiedene kristalline Zeolithe (Aluminosilikate) sind in GB-PS 1 504 168, US-PS 4 409 136 und in den kanadischen PS 1 072 835 und 1 087 477 beschrieben. Ein Beispiel für erfindungsgemäß brauchbare amorphe Zeolithe findet sich in der belgischen Patentschrift 835 351. Die Zeolithe besitzen im allgemeinen die Formel



worin x für 1 steht, y 0,8 bis 1,2 und vorzugsweise 1 bedeutet, z 1,5 bis 3,5 oder mehr und vorzugsweise 2 bis 3 ist, w für 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6, steht und M vorzugsweise Natrium darstellt. Ein typischer Zeolith ist vom Typ A oder ähnlicher Struktur, wobei Typ 4A besonders bevorzugt ist. Die bevorzugten Aluminosilikate haben Calciumionenaustauschkapazitäten von etwa 200 Milliäquivalenten je g oder mehr, z. B. 400 meq/g.

Andere Materialien, wie Tone, besonders die wasserunlöslichen, können auch brauchbare Hilfsstoffe in den Zusammensetzungen der Erfindung sein. Besonders wertvoll ist Bentonit. Dieser besteht hauptsächlich aus Montmorillonit, einem hydratisierten Aluminiumsilikat, in dem etwa 1/6 der Aluminiumatome durch Magnesiumatome ersetzt sein kann und mit dem variierende Mengen an Wasserstoff, Natrium, Kalium, Calcium etc. lose kombiniert sein können. Der in seiner gereinigteren (d. h. frei von gröberem und feinerem Sand etc.) Form für Waschmittel geeignete Bentonit enthält unvariabel mindestens 50 % Montmorillonit und besitzt somit eine Kationenaustauschkapazität von mindestens etwa 50 bis 75 meq. je 100 g Bentonit. Besonders bevorzugte Bentonite sind die Wyoming- oder Western US-Bentonite, die als THIXO-JEL 1, 2, 3 und 4 von Georgia Kaolin Co. verkauft werden. Diese Bentonite sind für ihre Textilweichmachung bekannt, wie in GB-PS 401 413 und 461 221 beschrieben.

Beispiele für organische, alkalische, sequestrierende Buildersalze, die allein mit dem Waschmittel oder im Gemisch mit anderen organischen und anorganischen Buildern eingesetzt werden können, sind Alkalimetall, Ammonium- oder substituierte Ammoniumaminopolycarboxylate, z. B. Natrium- und Kaliummethyldiamintetraacetat (EDTA), Natrium- und Kaliumnitrilotriacetate (NTA) und Triethanolammonium-N-(2-hydroxyethyl)nitrilotriacetate. Gemischte Salze dieser Polycarboxylate sind ebenfalls geeignet.

Andere geeignete organische Builder umfassen Carboxymethylsuccinate, Tartronate und Glycolate. Von besonderem Wert sind die Polyacetalcarboxylate. Die Polyacetalcarboxylate und ihre Anwendung in Waschmittelzusammensetzungen sind in US-PS 4 144 226; 4 315 092 und 4 146 495 beschrieben. Andere Patentschriften über ähnliche Builder sind beispielsweise 4 141 676, 4 169 934, 4 201 858, 4 204 852, 4 224 420, 4 225 685, 4 226 960, 4 233 422, 4 233 423, 4 302 564 und 4 303 777. Relevant sind auch die europäischen Patentveröffentlichungen 0015024, 0021491 und 0063399.

Da die Zusammensetzungen der Erfindung im allgemeinen hochkonzentriert sind und deshalb relativ gering dosiert werden können, ist es erwünscht, jegliche Phosphatbuilder, (wie Natriumtripolyphosphat) mit einem Hilfsbuilder, wie einer polymeren Carbonsäure, mit hoher Calciumbindefähigkeit zu ergänzen, um Inkrustationen oder Krustenbildung zu verhindern, zu der es anderenfalls durch Bildung von unlöslichem Calciumphosphat kommen könnte. Solche Hilfsbuilder sind dem Fachmann bekannt.

In dem Waschmittelprodukt können verschiedene andere Zusatz- oder Hilfsstoffe zur Erzielung zusätzlicher erwünschter funktionaler oder ästhetischer Eigenschaften anwesend sein. So kann man beispielsweise in geringen Mengen schmutztragende oder die Wiederausfällung verhindernde Substanzen, z. B. Polyvinylalkohol, Fettamide, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose; optische Aufheller, z. B. Baumwoll-, Amin- und Polyester-aufheller, beispielsweise Stilben-, Triazol- und Benzidinsulfonzusammensetzungen, besonders sulfoniertes substituiertes Triazinylstilben, sulfoniertes Naphthotriazolstilben, Benzidinsulfon usw. einbauen, wobei Stilben und Triazolkombinationen am meisten bevorzugt sind.

Bläuungsmittel, wie Ultramarinblau; Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme, wie Subtilisin, Bromelin, Papain, Trypsin und Pepsin, sowie Enzyme vom Amylasetyyp, Enzyme vom Lipasetyyp und Mischungen derselben; Bakterizide, z. B. Tetrachlorsalicylanilid, Hexachlorophen; Fungizide; Farbstoffe; Pigmente (in Wasser dispergierbar); Schutzstoffe; UV-Absorber; Substanzen zum Verhindern von Vergilbung, wie Natriumcarboxymethylcellulose, Komplexe von C_{12} - C_{22} -Alkylalkohol mit C_{12} - C_{18} -Alkylsulfat; pH-Modifizierer und pH-Puffer; farbfeste Bleichmittel, Duftstoff und schaumverhindernde Substanzen oder Schaumdämpfer, z. B. Siliciumverbindungen, können ebenfalls verwendet werden.

Die Bleichmittel werden zweckmäßig in Chlorbleichmittel und Sauerstoffbleichmittel klassifiziert. Typische Chlorbleichmittel sind Natriumhypochlorit (NaOCl), Kaliumdichlorisocyanurat (59 % verfügbares Chlor) und Trichlorisocyanursäure (85 % verfügbares Chlor). Sauerstoffbleichmittel sind beispielsweise Natrium- und Kaliumperborate, Percarbonate und Perphosphate und Kaliummonopersulfat. Die Sauerstoffbleichmittel sind bevorzugt, und die Perborate, besonders Natriumperboratmonohydrate, sind besonders bevorzugt.

Die Persauerstoffverbindung wird vorzugsweise im Gemisch mit einem Aktivator für dieselbe eingesetzt. Geeignete Aktivatoren sind in US-PS 4 264 466 oder in Spalte 1 von US-PS 4 430 244 angegeben. Polyacylierte Verbindungen sind bevorzugte Aktivatoren, unter diesen sind Verbindungen wie Tetraacetylenylendiamin (TAED) und Pentaacetylglucose besonders bevorzugt.

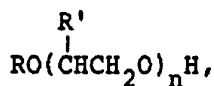
Der Aktivator tritt gewöhnlich mit der Persauerstoffverbindung in Wechselwirkung unter Bildung eines Persäurebleichmittels in dem Waschwasser. Es ist bevorzugt, ein Sequestrierungsmittel mit hoher Komplexbildungsfähigkeit einzubauen, um jede unerwünschte Reaktion zwischen dieser Peroxysäure und Wasserstoffperoxid in der Waschlösung in Anwesenheit von Metallionen zu unterbinden. Bevorzugte Sequestrierungsmittel sind imstande, einen Komplex mit Cu^{2+} -Ionen zu bilden, wobei die Stabilitätskonstante (pK) der komplexen Verbindung oder Komplexbildung gleich oder größer als 6 bei 25 °C in Wasser einer Ionenstärke von 0,1 Mol/Liter ist. Der pK wird üblicherweise durch die Formel definiert: $\text{pK} = -\log K$, worin K die Gleichgewichtskonstante darstellt. So sind beispielsweise die pK -Werte für die Komplexbildung von Kupferionen mit NTA und EDTA bei den angegebenen Bedingungen jeweils 12,7 und 18,8. Geeignete Sequestrierungsmittel umfassen z. B. zusätzlich zu den oben erwähnten Diethylentriaminpentaessigsäure (DETPA); Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) und Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTEMPA).

Die Zusammensetzung kann auch ein anorganisches, unlösliches Verdickungsmittel oder Dispersionsmittel mit sehr hohem Oberflächenbereich, wie feinteilige Kieselsäure extrem feiner Teilchengröße (z. B. 5 bis 100 nm Durchmesser, wie sie unter dem Namen Aerosil verkauft wird) oder die anderen hochvoluminösen anorganischen Trägermaterialien, die in US-PS 3 630 929 beschrieben sind, in Mengen von 0,1 bis 10, z. B. 1 bis 5 %, enthalten. Es ist jedoch bevorzugt, daß Zusammensetzungen, die im Waschbad Peroxysäuren bilden (z. B. Zusammensetzungen, die eine Peroxyverbindung mit einem Aktivator für diese enthalten), im wesentlichen frei von solchen Verbindungen und von anderen Silikaten sind. Beispielsweise wurde gefunden, daß Kieselsäure und Silikate die unerwünschte Zersetzung von Peroxysäure begünstigen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsweise der Erfindung wird das Gemisch aus flüssigem nichtionischem Tensid und festen Bestandteilen in eine Reibungsmühle gegeben, in der die Teilchengrößen der festen Bestandteile auf weniger als etwa 10 Mikrometer zerkleinert werden, z. B. auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 10 Mikrometer oder noch kleiner (z. B. 1 Mikrometer). Zusammensetzungen, in denen die dispergierten Teilchen derart kleine Größen aufweisen, besitzen eine verbesserte Stabilität gegen Trennung oder Absetzen beim Lagern.

Es ist bevorzugt, das Vermahlen so durchzuführen, daß der Anteil der festen Bestandteile genügend groß (z. B. mindestens etwa 40 %, beispielsweise etwa 50 %) ist, so daß die festen Teilchen in Kontakt miteinander sind und nicht wesentlich durch das flüssige nichtionische Tensid voneinander getrennt sind. Mühlen mit Mahlkugeln (Kugelmühlen) oder ähnlichen beweglichen mahlenden Elementen ergeben sehr gute Ergebnisse. So kann man eine (nicht kontinuierlich arbeitende) Labor-Reibungsmühle mit Mahlkugeln aus Steatit mit einem Durchmesser von 8 mm anwenden. Für Arbeiten in größerem Maßstab kann man eine kontinuierlich arbeitende Mühle verwenden, in der Mahlkugeln eines Durchmessers von 1 mm oder 1,5 mm in einem sehr schmalen Spalt zwischen einem Stator und Motor arbeiten, wobei letzterer bei ziemlich hoher Geschwindigkeit läuft (z. B. eine CoBallmühle). Bei Anwendung einer solchen Mühle ist es erwünscht, das Gemisch aus nichtionischem Tensid und Feststoffen zuerst eine Mühle durchlaufen zu lassen, die nicht so fein vermahlt (z. B. eine Kolloidmühle), um die Teilchengröße auf weniger als 100 Mikrometer (beispielsweise auf etwa 40 Mikrometer) zu verringern, bevor zu einer durchschnittlichen Teilchengröße unter etwa 10 Mikrometer in der kontinuierlichen Kugelmühle vermahlen wird.

Die Waschmittelzusammensetzungen können vorzugsweise auch eine die Viskosität regulierende und Gelbildung verhindernde Substanz enthalten, um die Temperatur zu senken, bei der das nichtionische Tensid ein Gel bildet, wenn es dem Wasser zugegeben wird. Solche die Viskosität regelnden und die Gelbildung inhibierenden Substanzen können beispielsweise niederes Alkanol, z. B. Ethylalkohol (US-PS 3 953 380), Alkalimetallformiate und Adipate (US-PS 4 368 147), Hexylenglykol, Polyethylenglykol und andere, sein. Eine besonders bevorzugte Klasse an Viskositätsreglern und Gelinhibitoren, die in den flüssigen nichtionischen Waschmittelzusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können, sind Alkylenglykoletherverbindungen der folgenden allgemeinen Formel

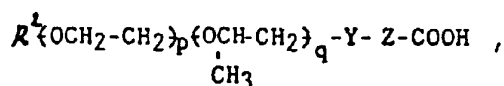


worin R eine C₁ bis C₅-, vorzugsweise C₂ bis C₅-, vor allem bevorzugt C₂ bis C₄- und insbesondere eine C₄-Alkylgruppe ist, R' H oder CH₃, vorzugsweise H bedeutet und n für eine Zahl von etwa 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4, im Durchschnitt steht. Bevorzugte Beispiele dieser Gelinhibitoren umfassen Ethylenglykolmonoethylether (C₂H₅-O-CH₂CH₂OH) und Diethylenglykolmonobutylether (C₄H₉-O-(CH₂CH₂O)₂H). Diethylenglykolmonoethylether ist besonders bevorzugt, da er in hervorragender Weise die Viskosität reguliert.

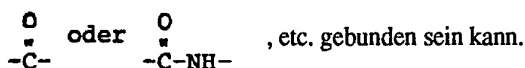
Die Anwendung dieser die Viskosität regulierenden und Gelierung hemmenden Glykolether in im wesentlichen nichtwäßrigen, Builder enthaltenden, flüssigen, nichtionischen Waschmittelzusammensetzungen ist in der nicht vorveröffentlichten US-PS 4 786 431 (= DE-OS 3 545 946) beschrieben.

Obwohl die bevorzugten gelinhibierenden Verbindungen, vor allem Diethylenglykolmonobutylether, das einzige Additivum zur Regulierung der Viskosität und zum Verhindern von Gelbildung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sein können, sind weitere Verbesserungen des rheologischen Verhaltens der wasserfreien, flüssigen, nichtionischen Waschmittelzusammensetzungen erzielbar. Hierzu baut man in die Zusammensetzung eine geringe Menge eines nichtionischen Tensids ein, das durch Überführung einer freien Hydroxylgruppe in einen Rest mit einer freien Carboxylgruppe modifiziert ist, wie es in der US-Patentanmeldung Serial No. 597 948 beschrieben ist, wie z. B. einen Teilester eines nichtionischen Tensids und einer Polycarbonsäure und/oder eine saure organische Phosphorverbindung mit einer sauren-POH Gruppe, beispielsweise einen Teilester von phosphoriger Säure und einem Alkanol.

Die modifizierten nichtionischen Tenside mit freier Carboxylgruppe, welche die gleichen sein können wie oder andere als die Komponente (B) und die allgemein als Polyethercarbonsäuren charakterisiert werden können, bewirken eine Erniedrigung der Temperatur, bei welcher das flüssige nichtionische Tensid mit Wasser ein Gel bildet. Die saure Polyetherverbindung kann auch die Fließspannung derartiger Dispersionen erniedrigen und damit deren Abgebbarkeit und Verteilbarkeit verbessern, ohne daß es zu einer entsprechenden Verringerung ihrer Stabilität gegen Absetzen kommt. Geeignete Polyethercarbonsäuren enthalten eine Gruppierung der Formel



worin R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet, Y Sauerstoff oder Schwefel ist, Z eine organische Verknüpfung darstellt, p für eine positive Zahl von etwa 3 bis etwa 50 und q für Null oder eine positive Zahl bis zu 10 steht. Spezielle Beispiele umfassen den Halbester von Plurafac RA30 mit Bernsteinsäureanhydrid, den Halbester von Dobanol 25-7 mit Bernsteinsäureanhydrid, den Halbester von Dobanol 91-5 mit Bernsteinsäureanhydrid, etc. Anstelle von Bernsteinsäureanhydrid können andere Polycarbonsäuren oder Anhydride verwendet werden, z. B. Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Zitronensäure etc. Ferner können andere Verbindungsglieder verwendet werden, wie Ether, Thioether oder Urethanverknüpfungen, die durch übliche Umsetzungen gebildet werden. Um beispielsweise eine Etherverknüpfung zu bilden, kann das nichtionische Tensid mit einer starken Base (beispielsweise zur Überführung seiner OH-Gruppe in eine ONa-Gruppe) behandelt und dann mit einer Halogencarbonsäure, wie Chloressigsäure oder Chlorpropionsäure oder der entsprechenden Bromverbindung, behandelt werden. So kann die erhaltene Carbonsäure die Formel R-Y-ZCOOH besitzen, worin R der Rest eines nichtionischen Tensids (nach Entfernung eines endständigen OH) ist, Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und Z ein organisches Verbindungsglied, wie eine Kohlenwasserstoffgruppe von beispielsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, das an den Sauerstoff (oder Schwefel) der Formel direkt oder über ein dazwischen liegendes Verbindungsglied, wie eine Sauerstoff enthaltende Verknüpfung, z. B. ein



Die Polyethercarbonsäure kann aus einem Polyether hergestellt werden, der kein nichtionisches Tensid ist, beispielsweise durch Reaktion mit einer Polyalkoxyverbindung, wie einem Polyethylenglykol oder einem Monoester oder Monoether desselben, welche nicht die Eigenschaften der nichtionischen Tenside mit langen Alkylketten haben.

So kann R die Formel $R^2 \{ \underset{\text{CH}_3}{\text{OCH} - \text{CH}_2} \}_n -$ besitzen, worin R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R¹ Alkylphenyl oder Alkyl oder eine andere Kettenendgruppe darstellt und n mindestens 3, beispielsweise 5 bis 25, ist. Wenn das Alkyl von R¹ ein höheres Alkyl ist, ist R der Rest eines nichtionischen Tensids. Wie oben angegeben, kann R¹ stattdessen Wasserstoff oder niederes Alkyl (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) oder niederes Acyl (z. B. Acetyl, usw.) sein. Wenn die saure Polyetherverbindung in der Waschmittelzusammensetzung anwesend sein soll, wird sie

vorzugsweise gelöst in dem nichtionischen Tensid zugegeben.

Wenn die Komponente (B) in einem molaren Überschuß zur Komponente (C), dem kationischen Tensid, angewandt wird, kann das überschüssige nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe als gelinhibierende Substanz wirken.

Gemäß der nicht vorveröffentlichten US-PS 4 800 035 (= DE-OS 3 511 517) kann die eine saure -PHO-Gruppe aufweisende, saure organische Phosphorverbindung die Stabilität der Suspension des Builders, insbesondere der Polyphosphatbuilder, in dem nicht wäßrigen, flüssigen, nichtionischen Tensid erhöhen.

Die saure organische Phosphorverbindung kann beispielsweise ein Teilester von Phosphorsäure und einem Alkohol sein, wie beispielsweise einem Alkanol mit lipophilem Charakter, das z. B. mehr als 5 Kohlenstoffatome, z. B. 8 bis 20 Kohlenstoffatome, aufweist.

Ein spezielles Beispiel ist ein Teilester von Phosphorsäure und einem C₁₆-C₁₈-Alkanol (Empiphos 5632 von Marchon), der zu etwa 35 % aus Monoester und 65 % aus Diester besteht.

Der Einbau ganz geringer Mengen der sauren, organischen Phosphorverbindung macht die Suspension signifikant stabiler gegen Absetzen beim Stehen, beläßt sie jedoch gießbar, vermutlich als Ergebnis der erhöhten Fließgrenze der Suspension, verringert jedoch ihre plastische Viskosität. Man nimmt an, daß die Anwendung der sauren Phosphorverbindung zur Bildung einer energiereichen physikalischen Bindung zwischen dem -POH-Teil des Moleküls und den Oberflächen des anorganischen Polyphosphatbuilders führt, so daß diese Oberflächen einen organischen Charakter annehmen und ihre Kompatibilität mit dem nichtionischen Tensid zunimmt. Die saure organische Phosphorverbindung kann aus einer Vielzahl Substanzen zusätzlich zu den oben erwähnten Teilestern aus Phosphorsäure und Alkanolen ausgewählt werden. So kann man einen Teilester von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure mit einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, wie Hexylenglykol, Ethylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder höherem Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Glycerin, Sorbit, Mono- oder Diglyceriden von Fettsäuren usw., anwenden, in welchen eine, zwei oder mehr der alkoholischen OH-Gruppen des Moleküls mit der Phosphorsäure verestert sein können. Der Alkohol kann ein nichtionisches Tensid, wie ein ethoxyliertes oder ethoxyliertes/propoxyliertes höheres Alkanol, höheres Alkylphenol oder höheres Alkylamid, sein. Die -POH-Gruppe muß nicht an den organischen Teil des Moleküls durch eine Esterverknüpfung gebunden sein. Stattdessen kann sie direkt an den Kohlenstoff gebunden sein (wie in einer Phosphonsäure, beispielsweise einem Polystyrol, in dem ein Teil der aromatischen Ringe Phosphonsäure- oder Phosphinsäuregruppen tragen; oder eine Alkylphosphonsäure, wie Propyl- oder Laurylphosphonsäure) oder mit dem Kohlenstoffatom durch ein anderes dazwischenliegendes Verbindungsglied (wie Verknüpfungen über O-, S- oder N-Atome) gebunden sein. Vorzugsweise ist das Atomverhältnis von Kohlenstoff : Phosphor in der organischen Phosphorverbindung mindestens etwa 3 : 1, wie 5 : 1, 10 : 1, 20 : 1, 30 : 1 oder 40 : 1.

Die flüssigen gemischten Tensidzusammensetzungen enthalten vorzugsweise mindestens einen in dem flüssigen nichtionischen Tensid suspendierten Builder. Geeignete Bereiche für die Tenside und die Builder umfassen etwa 0,5 bis 1 Gewichtsteil (A) nichtionisches flüssiges Tensid; etwa 0,12 bis 5 Gewichtsteile (B) nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe plus (C) kationisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von (B) zu (C) in dem Bereich von etwa 3 : 1 bis 1 : 3, und etwa 0,8 bis 3 Gewichtsteile von zumindest einem Buildersalz, vorzugsweise mindestens einem anorganischen Buildersalz, vor allem bevorzugt Alkalimetallpolyphosphat, z. B. Natrium-tripolyphosphat.

Ferner können wie oben angegeben ein oder mehrere Hilfs- oder Zusatzstoffe in die Formulierung eingebaut werden, um den Vollwaschmitteln spezielle übliche Eigenschaften zu verleihen. Beispielsweise sind Bleichmittel bevorzugte Additive. Optische Aufheller, Farbstoffe, Parfums, Enzyme, chelatierende Substanzen etc. sind ebenfalls häufig angewandte und sehr vorteilhafte Additive.

In den bevorzugten flüssigen Vollwaschmittelzusammensetzungen der Erfindung sind typische Mengenanteile (bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, wenn nicht anders angegeben) der Bestandteile wie folgt:

- (A) Flüssiges nichtionisches Tensid - etwa 20 bis 80, vorzugsweise etwa 30 bis 70, vor allem bevorzugt etwa 40 bis 60 %;
- (B) Nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe - etwa 10 bis 40, vorzugsweise etwa 15 bis 35, vor allem bevorzugt etwa 20 bis 30 %;
- (C) Kationisches Tensid - etwa 10 bis 40, vorzugsweise etwa 15 bis 35, vor allem bevorzugt etwa 20 bis 30 %; wobei die Summe von (A) + (B) + (C) etwa 30 bis 100 Gew.%, vorzugsweise etwa 40 bis 90 Gew.% der Gesamtzusammensetzung ausmacht;
- (D) Builder (einer oder mehrere) - bis zu etwa 60 %, vorzugsweise in dem Bereich von 10 bis 60 %, beispielsweise 20 bis 50 %, besonders etwa 25 bis 40 %;
- (E) Viskositätsregulierende und gelinhibierende Substanz(en):

(i) Alkylenglykolether: bis zu etwa 20 %, beispielsweise etwa 2 bis 15 %; (ii) Polyethercarbonsäure als gelinhibierende Verbindung bis zu etwa 10 %, beispielsweise etwa 1 bis 10 %, vorzugsweise etwa 2 bis 8 %;

(iii) andere, z. B. niedere (C_1-C_4) Alkanole, Glykole, etc. bis zu etwa 10 %, vorzugsweise bis zu etwa 5 %, beispielsweise 0,5 bis 2 %.

(F) Saure organische Phosphorsäureverbindung als Substanz zum Verhindern des Absetzens: bis zu 5 %, beispielsweise in dem Bereich von 0,01 bis 5 %, wie etwa 0,05 bis 2 %, vorzugsweise etwa 0,1 bis 1 %.

Geeignete Bereiche der anderen fakultativen Waschmittelzusatzstoffe sind: Enzyme - 0 bis 2 %, besonders 0,7 bis 1,3 %; Korrosionsinhibitoren - etwa 0 bis 40 %, vorzugsweise 5 bis 30 %; schaumverhindernde und schaum-dämpfende Substanzen - 0 bis 15 %, vorzugsweise 0 bis 5 %, beispielsweise 0,1 bis 3 %; Verdickungsmittel und Dispersionsmittel - 0 bis 15 %, beispielsweise 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 5 %; schmutztragende oder die Wiederausfällung verhindernde Substanzen und die Vergilbung verhindernde Substanzen - 0 bis 10 %, vorzugsweise 0,5 bis 5 %; Farbstoffe, Duftstoffe, Aufheller und Bläuungsmittel insgesamt 0 bis etwa 2 % und vorzugsweise 0 bis etwa 1 %; pH-Modifizierer und pH-Puffer - 0 bis 5 %, vorzugsweise 0 bis 2 %; Bleichmittel - 0 bis etwa 40 % und vorzugsweise 0 bis etwa 25 %, beispielsweise 2 bis 20 %; Bleichmittelstabilisatoren und -aktivatoren 0 bis etwa 15 %, vorzugsweise 0 bis 10 %, beispielsweise 0,1 bis 8 %; Sequestriermittel hoher Komplexbildungsfähigkeit in dem Bereich von bis zu etwa 5 %, vorzugsweise etwa 1/4 bis 3 %, z. B. 1/2 bis 2 %. Die Wahl der Zusatzstoffe hängt von ihrer Verträglichkeit mit den Hauptbestandteilen der Waschmittelzusammensetzung ab.

Alle Mengenanteile und Prozentangaben sind gewichtsbezogen, wenn nicht anders erwähnt.

Die bevorzugten flüssigen, nichtionischen Waschmittelzusammensetzungen der Erfindung sind im wesentlichen wasserfrei, obwohl geringe Wassermengen, z. B. bis zu etwa 5 %, vorzugsweise bis zu etwa 2 %, vor allem weniger als 1 %, toleriert werden können.

Der gemischte Tensidkomplex aus nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und kationischem Tensid gemäß Erfindung ist sowohl in wäßrigen Reinigungszusammensetzungen als auch in pulverförmigen Waschmittelzusammensetzungen wegen seiner verstärkten Reinigungswirkung, vor allem in Textilwaschmitteln, anwendbar. Das Tensidgemisch kann anstelle eines Teils oder der gesamten üblichen Tensidkomponente bekannter wäßriger oder pulverförmiger Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden.

Um die verbesserte Reinigungswirkung, d. h. die Reinigungsleistung, zu zeigen, die man durch Anwendung beider Tenside, nämlich des nichtionischen Tensids mit endständiger Säuregruppe und des kationischen Tensids, erreicht, im Vergleich mit der Waschleistung, die man mit nur einem dieser beiden Tenside erzielt, wurden die folgenden Tests durchgeführt:

Es wurde eine flüssige nichtionische Tensidzusammensetzung mit den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Menge (g)

Surfactant T7	0,375
Surfactant T9	0,375
Natriumtripolyphosphat	1,5
Gemisch aus:	0,25
Nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und kationischem Tensid.	

Das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe war Dobanol 91-5 mit endständiger Säuregruppe und war gemäß Beispiel C hergestellt.

Das kationische Tensid war Ethoquat 2T14, das von Armak Chemical Co. erhältlich ist, eine ethoxylierte, quaternäre Ammoniumverbindung, nämlich Ditalg-di-(hydroxyethyloxyethyl)-ammoniumchlorid.

Das Verhältnis von nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und kationischem Tensid in dem 0,25 g ausmachenden Gemisch wurde wie folgt variiert: 1 : 0, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 und 0 : 1. Jede der erhaltenen 5 Formulierungen wurde in eine Schale gegeben, die 600 ml Leitungswasser bei 40° oder 60° enthielt. In jeder Lösung wurden 6 Krefield verschmutzte Teststücke gereinigt. Die ΔR_d Werte wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	Verhältnis von nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe zu kationischem Tensid in dem 0.25 g Gemisch	ΔR_d	
		40 °C	60 °C
5			
	1 : 0	8,1	16,0
10	3 : 1	9,3	16,5
	1 : 1	11,4	18,3
	1 : 3	11,9	18,0
	0 : 1	10,4	12,2

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig die bessere Reinigungswirkung des Gemischs aus nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und kationischem Tensid, insbesondere bei Mischverhältnissen von 1 : 1.

PATENTANSPRÜCHE

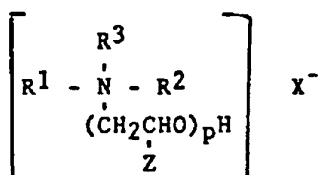
1. Flüssige Waschmittelzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im wesentlichen aus einem Gemisch aus einem nichtionischen Tensid mit endständiger Säuregruppe und einem kationischen Tensid, wobei das nichtionische Tensid einen organischen hydrophoben Teil und einen organischen hydrophilen Teil mit einer endständigen Hydroxylgruppe besitzt, die durch einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Rest ersetzt ist, besteht.

2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe und das kationische Tensid in einem Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3, anwesend sind.

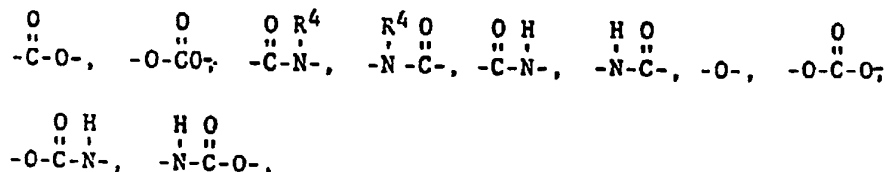
3. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 1 : 1 liegt.

4. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das kationische Tensid ein mono- oder polyethoxyliertes oder propoxyliertes quaternäres Ammoniumsalz ist.

5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das quaternäre Ammoniumsalz die Formel



besitzt, worin R^1 eine organische Gruppe ist, die eine gerade oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe enthält, die gegebenenfalls mit bis zu 3 Phenyl- oder Hydroxygruppen substituiert und gegebenenfalls durch bis zu 4 Strukturen der Gruppe aus



und Mischungen derselben unterbrochen ist, wobei R^4 eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, oder eine Benzylgruppe, und welche etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthält und zusätzlich bis zu 12 Ethylenoxidgruppen aufweisen kann, worin R^2 die Gruppe R^1 oder eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder eine Benzylgruppe darstellt; worin R^3 die Gruppe R^2 oder $(\text{CH}_2\text{CHZO})_q\text{H}$ ist; worin Z Wasserstoff oder Methyl darstellt und q und p unabhängig für Zahlen von 1 bis 12 stehen; und worin X ein wasserlösliches Anion ist.

6. Flüssige, im wesentlichen nicht wässrige Waschmittelzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie im wesentlichen aus einer Tensidmischung aus

- (A) einem flüssigen nichtionischen Tensid,
- (B) einem nichtionischen Tensid mit einem organischen hydrophoben Teil und einem organischen hydrophilen Teil mit endständiger Hydroxylgruppe, die zu einer Carboxylgruppe aufweisenden Rest modifiziert ist; und
- (C) einem quaternärem Ammoniumsalztensid besteht.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie außerdem mindestens ein in der flüssigen Tensidmischung suspendiertes Buildersalz enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß (B) und (C) in einem Molverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, anwesend sind.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Tensidgemisch 40 bis 90 Gew.-% (A) und 10 bis 60 Gew.-% (B) plus (C) enthält.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige nichtionische Tensid (A) mindestens eine Verbindung der Gruppe C_{10} bis C_{18} -Fettalkoholen mit 3 bis 12 Molen C_2 oder/und C_3 -Alkylenoxid je Mol Fettalkohol ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das säuremodifizierte nichtionische Tensid (B) mindestens eine Verbindung ist, die das Reaktionsprodukt eines poly(C_2 oder C_3) alkoxylierten Fettalkohols, der eine endständige OH-Gruppe aufweist, als nichtionischem Tensid, mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz Natriumtripolyphosphat ist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Buildersalz 30 bis 75 Gew.-% der Zusammensetzung ausmacht.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 0,5 bis 1 Gew.-Teil (A), 0,12 bis 5 Gew.-Teile (B) plus (C) in einem Gewichtsverhältnis von (B) zu (C) in dem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, und 0,8 bis 3 Gew.-Teile anorganisches Buildersalz enthält.