



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 11 D

3/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

623 077

⑳ Gesuchsnummer:	14137/75	㉗ Inhaber:	The Procter & Gamble Company, Cincinnati/OH (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	31.10.1975		
㉓ Priorität(en):	01.11.1974 US 520187	㉘ Erfinder:	Ralph James Baskerville, Jr., Cincinnati/OH (US) Francis Gennaro Schiro, Cincinnati/OH (US)
㉔ Patent erteilt:	15.05.1981		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.05.1981	㉙ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ Teilchenförmiges Waschmittel-Additiv und dieses enthaltendes körniges Waschmittel.

- ⑤⑦ Das teilchenförmige Waschmittel-Additiv ist ein in-
niges Gemisch aus, bezogen auf die Teilchen,
A. 80 bis 20 Gew.-% quaternärer Ammoniumverbindungen der Formel $(R_1 R_2 R_3 R_4 N)^+ Y^-$ und
B. 20 bis 80 Gew.-% eines Dispersionsinhibitors.
In der Formel haben R_1 , R , R_3 , R_4 und Y die in Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Der Dispersionsinhibitor ist ein festes organisches Material. Er ist gewählt aus Paraffinwachsen, cyclischen und acyclischen ein- und mehrwertigen Alkoholen, substituierten und unsubstituierten aliphatischen Carbonsäuren, Estern der genannten Alkohole und Säuren, C_3 bis C_4 -Alkylenoxiddensaten der obigen Materialien und Gemischen davon.

Praktisch alle einzelnen Teilchen des Additivs haben eine Grösse im Bereich von 10 bis 500 μm . Der Dispersionsinhibitor und das Additiv haben eine Wasserlöslichkeit von maximal 50 ppm bei 25 °C und einen Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C.

Das körnige Waschmittel enthält, bezogen auf das Waschmittel,

1. 10 bis 25 Gew.-% eines anionaktiven oberflächenaktiven Mittels,
2. 10 bis 60 Gew.-% eines Buildersalzes und
3. 3 bis 25 Gew.-% des Waschmitteladditivs.

Das Additiv und das Waschmittel eignen sich zur

Verhütung der statischen Aufladung von Textilien bei Applikation aus einer Waschflüssigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zur Verhütung der statischen Aufladung von Textilien bei Applikation aus einer detergentshaltigen Waschflüssigkeit geeignetes teilchenförmiges Waschmittel-Additiv, dadurch gekennzeichnet, dass es ein inniges Gemisch aus

A. 80 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Teilchen, quaternärer Ammoniumverbindungen der Formel $[R_1R_2R_3R_4N]^+Y^-$, worin mindestens eines der Symbole R_1 , R_2 , R_3 und R_4 einen organischen Rest darstellt, der einen aliphatischen Rest mit 16 bis 22 C-Atomen oder einen Alkylphenyl- oder Alkylbenzylrest mit 10 bis 16 C-Atomen in der Alkylkette enthält, während das restliche Symbol oder die restlichen Symbole Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyalkylreste mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder cyclische Reste, in denen das Stickstoffatom Bestandteil des Rings ist, bedeuten und Y ein Hydroxyl-, Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Phosphatanion darstellt, und

B. 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Teilchen, eines Dispersionsinhibitors, der ein festes organisches Material mit einer Löslichkeit in Wasser von maximal 50 ppm bei 25 °C und einem Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C ist und aus Paraffinwachsen, cyclischen und acyclischen ein- und mehrwertigen Alkoholen, substituierten und unsubstituierten aliphatischen Carbonsäuren, Estern der genannten Alkohole und Säuren, C₃- bis C₄-Alkylenoxiddensaten der obigen Materialien und Gemischen davon gewählt ist, ist, wobei praktisch alle einzelnen Teilchen eine Grösse im Bereich von 10 bis 500 µm haben und das Additiv eine Löslichkeit in Wasser von maximal 50 ppm bei 25 °C und einen Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C hat.

2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass praktisch alle Teilchen eine Grösse im Bereich von 25 bis 250 µm, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 µm, haben.

3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen einen Erweichungspunkt im Bereich von 66 bis 80 °C haben.

4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von quaternärer Ammoniumverbindung zu Dispersionsinhibitor im Bereich von 1 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise im Bereich von 3 : 2 bis 2 : 1, liegt.

5. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das innige Gemisch aus einer verfestigten gemeinsamen Schmelze von quaternärer Ammoniumverbindung und Dispersionsinhibitor besteht und praktisch alle Teilchen einer Grösse im Bereich von 25 bis 250 µm haben.

6. Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus quaternärer Ammoniumverbindung und Dispersionsinhibitor eine diskrete feste Phase darstellt, die von den Phasen der beiden Komponenten unterscheidbar ist.

7. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternäre Ammoniumverbindung Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Ditalgdimethylammoniummethylsulfat ist.

8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsinhibitor Talgalkohol ist.

9. Zur Verhütung der statischen Aufladung von damit gewaschenen Textilien geeignetes körniges Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es

1. 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines anionaktiven oberflächenaktiven Mittels, das aus Alkylbenzolsulfonaten mit linearem bzw. verzweigtem Alkylrest mit 10 bis 12 C-Atomen, Alkylsulfaten mit linearem Alkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, Alkylpolyoxyalkylenäthersulfaten mit 10 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 4 Oxyalkylengruppen und Mischungen davon gewählt ist,

2. 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines Buildersalzes und

3. 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines Waschmittel-Additivs nach Anspruch 1, worin Y für ein Halo-

genid- oder Methylsulfatanion steht, enthält.

10. Waschmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es 15 bis 45 Gew.-% Builder, bezogen auf das Waschmittel, enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein zur Verhütung der statischen Aufladung von Textilien bei Applikation aus einer detergentshaltigen Waschflüssigkeit geeignetes teilchenförmiges Waschmittel-Additiv sowie auf ein zur Verhütung der statischen Aufladung von damit gewaschenen Textilien geeignetes körniges Waschmittel, das ein solches Additiv enthält. Bei Verwendung des Additivs oder Waschmittels zum Waschen von Textilien werden antistatische Effekte erhalten, wobei konventionelle synthetische Detergensverbindungen und organische oder anorganische Builder zur Reinigung der Textilien verwendet werden können.

Von verschiedenen quaternären Ammoniumverbindungen ist bekannt, dass sie antistatische Eigenschaften haben. Diese Verbindungen sind bekanntlich mit anionischen oberflächenaktiven Mitteln, die gewöhnlich beim Waschen von Textilien verwendet werden, unverträglich. Die entgegengesetzten elektrischen Ladungen der beiden Verbindungstypen führen nicht nur zu gegenseitiger Anziehung der oberflächenaktiven Mittel, woraus die Bildung unlöslicher Verbindungen und die Abreicherung dieser Produkte resultieren, sondern auch zur Umkehrung der elektrischen Ladungen auf den der Waschflüssigkeit ausgesetzten Oberflächen. Diese Umkehrung führt zu unerwünschten Effekten, wie z. B. erhöhter Schmutzablagerung auf Textilien und schlechterer Schmutzentfernung. Eine weitere Folge dieser Unverträglichkeit besteht darin, dass die Neigung des kationischen oberflächenaktiven Mittels zur Ablagerung auf der Textiloberfläche vermindert wird, womit eine Verminderung der dem gewaschenen Textilgut zu erteilenden antistatischen Ausrüstung verbunden ist.

Es existiert ein umfangreicher Stand der Technik, der sich auf Textilweichmacher und antistatische Mittel bezieht, von denen behauptet wird, dass sie in Gegenwart verschiedener oberflächenaktiver Mittel auf Textilien aufgebracht werden können. Dazu gehören Gemische der Weichmacher mit von Fetten abgeleiteten Materialien, wie langkettigen Alkoholen und Estern. Ein Beispiel ist die US-PS Nr. 3 644 203 (Lamberti et al.), die ein Gemisch aus einem Weichmacher, wie einer quaternären Ammoniumverbindung oder einem Imidazolin, mit einem Antivergilbungsmittel, das ein Komplex von C₁₂- bis C₂₂-Alkohol mit einem C₁₂- bis C₁₈-Alkylsulfat ist, offenbart. Weitere Beispiele sind die DE-OS Nr. 1 962 919 (Henkel), die Gemische von quaternären Ammoniumverbindungen oder Imidazolin mit C₁₆- bis C₂₄-Fettsäureglycerid-Hydroxyalkylpolyamin-Kondensationsprodukten als feste, textilweichmachende Additivprodukte offenbart, und die GB-PS Nr. 702 929 (Atlas), die die Aufbringung von Gemischen von weichmachenden quaternären Ammoniumverbindungen und Fettsäureestern auf Textilgarne zwecks Schmälgung derselben beim Spinnen offenbart.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung gegenüber diesem Stand der Technik besteht in der Kombination von weichmachender quaternärer Ammoniumverbindung und unlöslichem organischem Dispersionsinhibitor in einem bestimmten teilchenförmigen Produkt mit definierten Bereichen von Teilchengrösse, Schmelzpunkt und Wasserlöslichkeit.

Die erfindungsgemässen teilchenförmigen Additive für Waschmittelformulierungen vermindern die Neigung von gewaschenen und im Trockner getrockneten Textilien zur statischen Aufladung bzw. zur Aufrechterhaltung der statischen

Aufladung. Da die erfindungsgemässen körnigen Waschmittel das teilchenförmige Additiv enthalten, verhüten sie die statische Aufladung von damit gewaschenen und im Wäschetrockner getrockneten Textilien. Die erfindungsgemäss verwendeten textilweichmachenden und antistatischen Mittel üben ihre Wirkung in Gegenwart konventioneller Waschmittel aus, so dass die Textilien gleichzeitig gewaschen, weichgemacht und antistatisch ausgerüstet werden können.

Das erfindungsgemässe teilchenförmige Waschmittel-Additiv ist dadurch gekennzeichnet, dass es ein inniges Gemisch aus

A. 80 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Teilchen, quaternärer Ammoniumverbindungen der Formel $[R_1R_2R_3R_4N]^+Y^-$, worin mindestens eines der Symbole R_1 , R_2 , R_3 und R_4 einen organischen Rest darstellt, der einen aliphatischen Rest mit 16 bis 22 C-Atomen oder einen Alkylphenyl- oder Alkylbenzylrest mit 10 bis 16 C-Atomen in der Alkylkette enthält, während das restliche Symbol oder die restlichen Symbole Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxyalkylreste mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder cyclische Reste, in denen das Stickstoffatom Bestandteil des Rings ist, bedeuten und Y ein Hydroxyl-, Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat- oder Phosphatanion darstellt, und

B. 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Teilchen, eines Dispersionsinhibitors, der ein festes organisches Material mit einer Löslichkeit in Wasser von maximal 50 ppm bei 25 °C und einem Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C ist und aus Paraffinwachsen, cyclischen und acyclischen ein- und mehrwertigen Alkoholen, substituierten und unsubstituierten aliphatischen Carbonsäuren, Estern der genannten Alkohole und Säuren, C₃- bis C₄-Alkylenoxiddensaten der obigen Materialien und Gemischen davon gewählt ist, ist, wobei praktisch alle einzelnen Teilchen eine Grösse im Bereich von 10 bis 500 µm haben und das Additiv eine Löslichkeit in Wasser von maximal 50 ppm bei 25 °C und einen Erweichungspunkt im Bereich von 38 bis 93 °C hat.

Das erfindungsgemässe körnige Waschmittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es

1. 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines anionaktiven oberflächenaktiven Mittels, das aus Alkylbenzolsulfonaten mit linearem bzw. verzweigtem Alkylrest mit 10 bis 12 C-Atomen, Alkylsulfaten mit linearem Alkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, Alkylpolyoxyalkylenäthersulfaten mit 10 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 4 Oxyalkylengruppen und Mischungen davon gewählt ist,

2. 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines Buildersalzes und

3. 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eines erfindungsgemässen Waschmittel-Additives enthält.

Die erfindungsgemässen Waschmittel-Additive können auch zusätzlich zu konventionellen Waschmitteln getrennt der Waschlösung zugesetzt werden, um die Textilien gleichzeitig zu waschen, weichzumachen und antistatisch auszurüsten.

Verfahren zur Herstellung der einzelnen Komponenten der Additive und Waschmittel sind bekannt und sind nicht Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegenden Waschmittel ergeben in der Regel eine Lösung mit einem pH von 7 bis 12, vorzugsweise 9 bis 11, wenn sie in einer Konzentration von etwa 0,12 Gew.-% in Wasser gelöst werden.

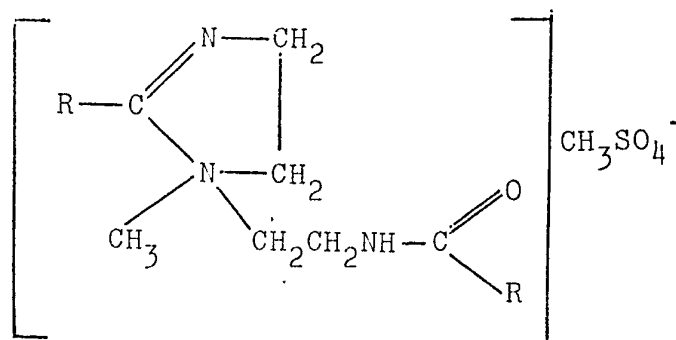
Die Komponente A ist in den Waschmittel-Additiven vorzugsweise in einer Menge von 80 bis 50 Gew.-%, insbesondere 65 bis 50 Gew.-%, enthalten. Daraus ergibt sich, dass sie in den erfindungsgemässen Waschmitteln in einer Menge von 0,6 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, vorliegen. Unabhängig davon, ob man ein Additiv oder ein Waschmittel gemäss vorliegender Erfindung zur Herstellung der wässrigen Waschflüssigkeit verwendet, wird gewöhnlich eine solche Menge an quaternärer Ammoniumverbindung eingesetzt, dass die Konzentration in der Waschflüssigkeit

etwa 5 bis etwa 250 ppm beträgt.

Vorzugsweise enthalten zwei der organischen Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils einen aliphatischen Rest mit 16 bis 22 C-Atomen oder einen Alkylphenyl- oder Alkylbenzylrest mit 10 bis 16 C-Atomen, während Y ein Halogenid- oder Methylsulfatanion darstellt.

Der hydrophobe Anteil (d. h. der aliphatische Rest mit 16 bis 22 C-Atomen bzw. der Alkylphenyl- oder Alkylbenzylrest mit 10 bis 16 C-Atomen in den organischen Resten kann direkt oder indirekt (über eine Amid-, Ester-, Alkoxy-, Äther- oder ähnliche Gruppe) an das quaternäre Stickstoffatom gebunden sein.

Die für die vorliegenden Zwecke brauchbaren antistatischen quaternären Ammoniumverbindungen können sowohl wasserlöslich als auch im wesentlichen wasserunlöslich sein. Beispielsweise haben Imidazoliniumverbindungen der Formel:



worin R einen Alkylrest mit 16 bis 20 C-Atomen bedeutet, eine merkliche Wasserlöslichkeit, doch können sie erfindungsgemäss verwendet werden, wenn man sie mit der geeigneten Menge eines entsprechenden Dispersionsinhibitors innerhalb der obigen Definitionen vermischt, so dass das Waschmittel-Additiv eine Löslichkeit in Wasser von maximal 50 ppm bei 25 °C hat.

In ähnlicher Weise können andere, relativ wasserlösliche quaternäre Ammoniumverbindungen verwendet werden, wie z. B. die Diisostearyldimethylammoniumchloride der US-PS 3 395 100.

Die bevorzugten antistatisch machenden quaternären Ammoniumverbindungen haben jedoch eine begrenzte Löslichkeit in Wasser. Das soll heissen, dass sie in Wasser im wesentlichen unlöslich sind und darin offenbar im mesomorphen flüssig-kristallinen Zustand liegen.

Die erfindungsgemäss verwendeten quaternären Ammoniumverbindungen können in bekannter Weise auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Zahlreiche Verbindungen dieser Art sind im Handel erhältlich. Die quaternären Ammoniumverbindungen werden häufig aus Alkylhalogenid-Gemischen, die den gemischten Alkylkettenlängen von Fettsäuren entsprechen, hergestellt. So werden z. B. die quaternären «Ditalg»-Verbindungen aus Alkylhalogeniden mit gemischten Kettenlängen von 14 bis 18 C-Atomen erzeugt. Diese gemischten quaternären Ammoniumverbindungen mit zwei langkettigen Resten sind für die vorliegenden Zwecke brauchbar und werden aus Kostengründen bevorzugt.

Die Anionen in den quaternären Verbindungen können gegen andere Anionen Y ausgetauscht werden, wobei man übliche Anionenaustauscherharze verwenden kann. Auf diese Weise sind quaternäre Ammoniumsalze mit jedem beliebigen Anion Y leicht zugänglich. Das Chloridion ist aufgrund seiner Zugänglichkeit das bevorzugte Anion Y.

Es folgen repräsentative Beispiele von im wesentlichen wasserunlöslichen quaternären Ammoniumverbindungen, die sich zur Verwendung in den erfindungsgemässen Additiven und Waschmitteln eignen. Alle quaternären Ammoniumverbin-

dungen der angegebenen Formel können in den erfindungsgemässen Additiven und Waschmitteln verwendet werden. Die folgende Liste hat daher nur Beispielcharakter und soll keine Begrenzung auf diese Verbindungen darstellen. Aufgrund seiner hohen antistatischen Wirkung ist Dioctadecyldimethylammoniumchlorid ein besonders bevorzugtes Antistatikum. Ditalgdimethylammoniumchlorid wird wegen seiner leichten Zugänglichkeit und seiner guten antistatischen Wirkung gleichermassen bevorzugt. Weitere brauchbare quaternäre Ammoniumverbindungen mit zwei langen Ketten sind Dicetyl-
 10 dimalgdimethylammoniumchlorid, Bis-docosyldimethylammoniumchlorid, Didodecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumbromid, Dioleoyldimethylammoniumhydroxid, Ditalgdiäthylammoniumchlorid, Ditalgdipropylammoniumbromid, Ditalgdibutylammoniumfluorid, Cetyldecylmethyläthylam-
 15 moniumchlorid, Bis-[ditalgdimethylammonium]-sulfat, Tris-[ditalgdimethylammonium]-phosphat und dergleichen.

Der ebenfalls notwendige Dispersionsinhibitor macht vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 35 Additivs aus. In den erfindungsgemässen Waschmittel-Additivs aus. In den
 20 erfindungsgemässen Waschmitteln liegt der Dispersionsinhibitor demzufolge in einer Menge von 0,6 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, vor. Sowohl im Fall des Additivs wie im Fall des Waschmittels verwendet man vorzugsweise so viel Dispersionsinhibitor, dass sich ein Gewichtsverhältnis von
 25 quaternärer Ammoniumverbindung zu Dispersionsinhibitor von 4 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 3 : 2, ergibt.

Der Dispersionsinhibitor hat vorzugsweise einen Erweichungspunkt im Bereich von 51 bis 93 °C.

Aufgrund der leichten Zugänglichkeit wird Talgalkohol als
 30

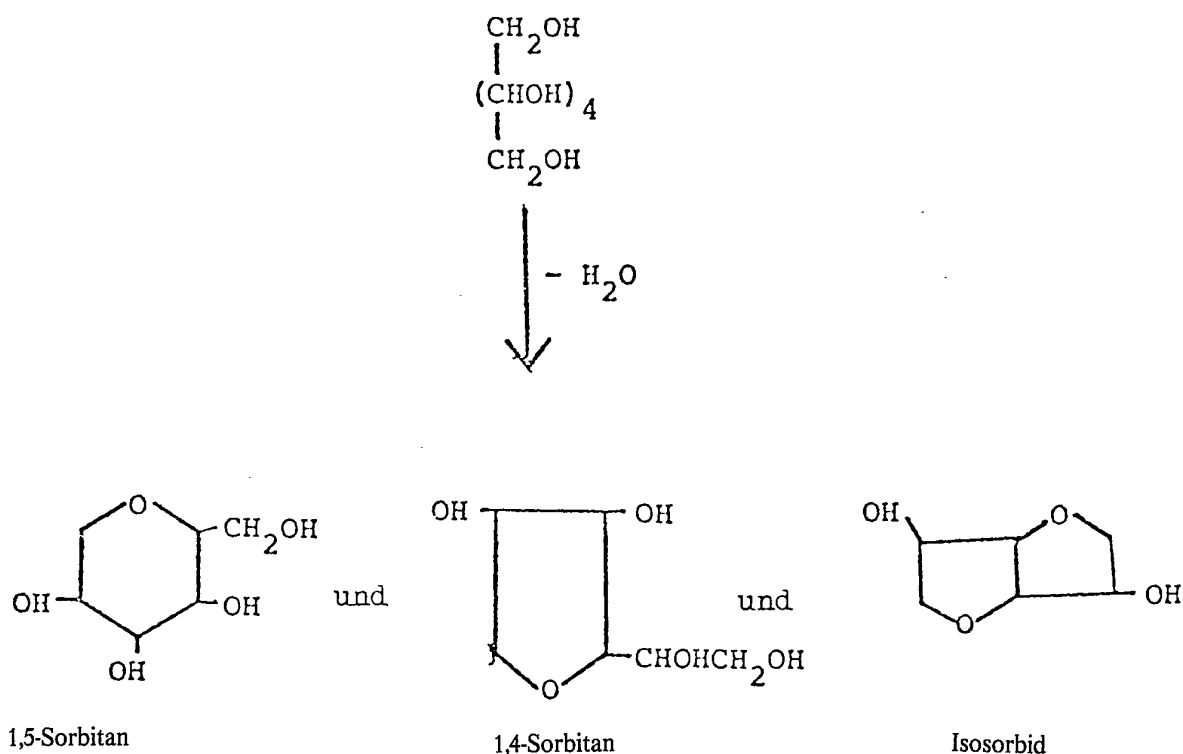
Dispersionsinhibitor bevorzugt, doch sind auch andere Fettalkohole im Bereich von 14 bis 26 C-Atomen, wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol und Gemische davon, als Dispersionsinhibitoren brauchbar.

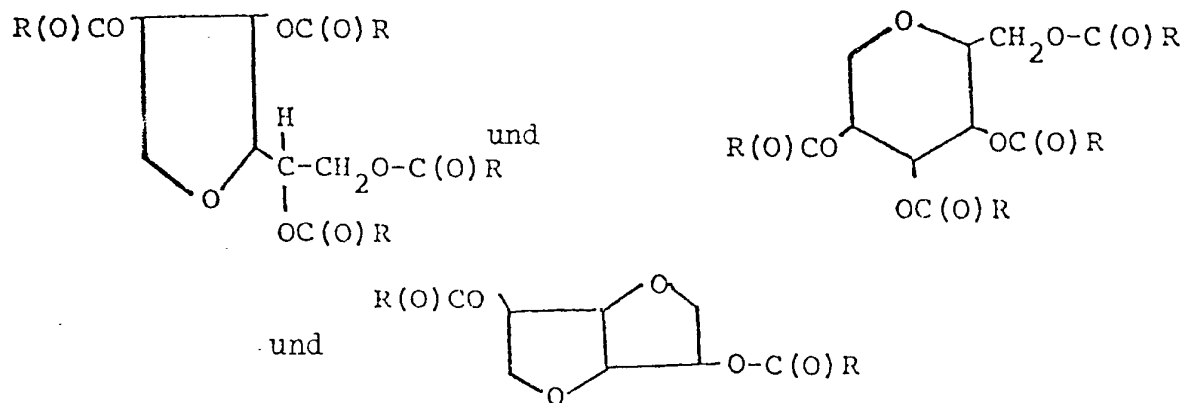
Ferner können gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen in der Alkylkette verwendet werden, wie z. B. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachidinsäure und Behensäure oder Gemische davon, insbesondere Säuren aus natürlichen Quellen wie Talg, Kokosnuss- und Fischölen.

Auch Ester aliphatischer Alkohole mit Fettsäuren sind brauchbare Dispersionsinhibitoren, besonders wenn sie eine Gesamtzahl von mehr als 22 C-Atomen im Säure- und Alkylrest aufweisen.

Langkettige Paraffine mit 22 bis 30 C-Atomen, wie der gesättigte Kohlenwasserstoff Octacosan mit 28 C-Atomen, können ebenfalls verwendet werden.

Eine für die vorliegenden Zwecke bevorzugte Klasse von Dispersionsinhibitoren sind die wasserunlöslichen Sorbitanester, die aus dem Reaktionsprodukt von Fettsäurehalogeniden oder Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen und den komplizierten
 25 Gemischen von cyclischen Anhydriden des Sorbits, die bekanntlich als «Sorbitan» bezeichnet werden, bestehen. Die zur Herstellung der Sorbitanester aus Sorbit erforderliche Reaktionsfolge wird nachstehend schematisch dargestellt, wobei die Ester in der vollständig veresterten Form wiedergegeben werden.





Die Sorbitanester sind ihrerseits komplizierte Gemische aus Mono-, Di-, Tri- und Tetraestern, von denen die Tri- und Tetraester am wenigsten wasserlöslich sind und daher für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt werden. Doch sind auch die handelsüblichen Gemische der verschiedenen Ester recht befriedigend, sofern diese Gemische die vorstehend an den organischen Dispersionsinhibitor gestellten Anforderungen hinsichtlich Wasserlöslichkeit und Erweichungspunkt erfüllen. Typische Fettsäuren, die sich für den Säurerest der Ester eignen, sind Palmitinsäure, Stearinsäure, Docosäure, Behensäure oder deren Gemische. Die entsprechenden Sorbitanester, insbesondere die Tri- und Tetraester, haben zusätzlich zu ihrer Funktion als Dispersionsinhibitoren einen gewissen Grad an Textilweichmacherwirkung. Auch kleinere Mengen ungesättigter Fettsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen, die in handelsüblichen Fettsäuregemischen vorliegen, wie z. B. in Säuren aus Kokosnuss-, Palm-, Talg- und Fischöl, sind brauchbar. Eine weitere bevorzugte Stoffgruppe sind die Mono- und Diester von Fettsäuren mit 20 bis 26 C-Atomen, die ebenfalls neben ihrer Funktion als Dispersionsinhibitoren eine gewisse Textilweichmacherwirkung haben.

Vertreter der obigen Stoffklasse sind unter verschiedenen Handelsbezeichnungen im Handel erhältlich; Beispiele derartiger Handelsprodukte sind die verschiedenen SPAN®-Produkte der Atlas Chemical Corporation.

Vorzugsweise haben praktisch alle Teilchen des erfindungsgemässen Waschmittel-Additivs eine Grösse im Bereich von 25 bis 250 μm , insbesondere im Bereich von 50 bis 100 μm . Die Löslichkeit des teilchenförmigen Additivs in Wasser ist vorzugsweise kleiner als 10 ppm bei 25 °C, und sein Erweichungspunkt liegt vorzugsweise im Bereich von 66 bis 80 °C.

Wie aus dem Stande der Technik bekannt, wurde die Kombination kationaktiver organischer Materialien mit konventionellen, anionaktiven oberflächenaktiven Mitteln enthaltenden Waschmitteln traditionsgemäss wegen der Neigung der entgegengesetzt geladenen Komponenten, in Wechselwirkung zu treten, als nachteilig angesehen. Diese Wechselwirkung führt zur Verarmung an beiden Komponenten und zu einer Verschlechterung sowohl der Reinigungswirkung und der Schaumbildung des Detergens als auch der Weichmacherwirkung und/oder der antistatischen Wirkung des kationaktiven Materials.

Es wurde ermittelt, dass diese Wechselwirkung eine Funktion der Dispergierbarkeit des kationaktiven Materials in wässrigen Medien ist und dass man durch Hemmung oder Verhütung dieser Dispergierung die bisher beobachteten nachteiligen Wirkungen vermeiden kann.

Die folgende Tabelle zeigt den Teilchengrössenbereich einer typischen, aber bevorzugten quaternären Ammoniumverbindung unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Art des Produktes, in der sie enthalten ist, sowohl im Produkt selbst als auch in der Waschlösung.

Teilchengrössen verschiedener Formen von DTDMAC

Physikalische Beschaffenheit	Im Produkt	In der Waschlösung
In typischen handelsüblichen flüssigen Weichmachern	0,1–2 μm	0,1–2 μm
Als Feststoffteilchen mit 95% Aktivstoff	100–300 μm	2–10 μm
Als mit Talgalkohol kombinierte Teilchen	200–400 μm	50–100 μm

Ditalgdimethylammoniumchlorid (DTDMAC) ist in Wasser im wesentlichen unlöslich. Beobachtet man jedoch das Eintauchen eines festen DTDMAC-Teilchens in Wasser unter dem Mikroskop, so sieht man, dass das Teilchen sehr rasch Wasser absorbiert und zu einer amorphen gelartigen Masse aufquillt, die leicht in kleine Teilchen von etwa 0,1 bis 2 μm zerfällt.

Die Teilchengrösse der dispergierten Teilchen der quaternären Verbindung ist in einem handelsüblichen flüssigen Weichmacher, der als 5%ige Lösung in Wasser verkauft wird, nahezu gleich wie in Wasser, und bei der Verdünnung im Spülwasser, dem das Produkt zugesetzt wird, treten nur geringe Veränderungen ein. Der Zusatz dieses Produktes zur Waschlösung verursacht jedoch eine ausgeprägte Abnahme der Schäum- und Reinigungsleistung, ohne dass die Textilien eine feststellbare antistatische Ausrüstung oder Weichmachung erfahren. Es wird angenommen, dass diese Wirkungen auf das grosse Verhältnis von Oberfläche zu Masse der antistatisch machenden Teilchen zurückzuführen ist, das zur Folge hat, dass ein erheblicher Anteil der verwendeten anionaktiven oberflächenaktiven Mittel nicht nur die positive Ladung der quaternären Ammoniumverbindung neutralisiert, sondern auch an den neutralisierten Teilchen adsorbiert wird und diese in anionaktive Teilchen überführt. Damit werden die Kräfte umgekehrt, die normalerweise die Neigung haben, das quaternäre Kation an die anionische Textiloberfläche anzuziehen, und da die Teilchen sehr klein sind, sind sie nicht gross genug, um in den Textilfasern eingeschlossen zu werden, so dass keine Ablagerung eintritt und keine entsprechenden günstigen Wirkungen erzielt werden.

Die Verwendung der quaternären Ammoniumverbindungen in Form eines festen Pulvers kann zwar sicherstellen, dass die anfängliche Teilchengrösse beim Kontakt mit Wasser grösser ist, aber sie kann nicht verhindern, dass schlussendlich eine geringe Teilchengrösse erreicht wird, obgleich diese grösser ist als diejenige, die sich bei der Verdünnung eines flüssigen Produktes ergibt. Es wird angenommen, dass diese letztliche Teilchengrösse typisch ist für diejenige, die bei Verwendung von quaternären Ammoniumverbindungen erhalten wird, die durch Zusatz zur Detergensaufschlämmung vor dem Sprühtrocknen

in körnige Produkte eingearbeitet werden. Ein gewisses Ausmass an antistatischer Wirkung kann erzielt werden, wenn grosse Mengen der quaternären Ammoniumverbindungen, z. B. mehr als 10 Gew.-% des Produktes, verwendet werden, allerdings nur auf Kosten von Reinigungs- und Schaumkraft.

Werden jedoch die Komponenten des erfindungsgemässen Waschmittel-Additivs innig vermischt, z. B. durch Zusammenschmelzen, und dann zu Teilchen mit einer Grösse im Bereich von 10 bis 500 µm verformt, so können die vorstehend erwähnten negativen Effekte praktisch eliminiert werden. In dem erfindungsgemässen Waschmittel-Additiv ist die Oberfläche der quaternären Ammoniumverbindung, die der Lösung ausgesetzt ist, und damit ihr Absorptionsvermögen für Wasser und ihre Dispergierbarkeit signifikant herabgesetzt. Damit wird auch die Verarmung an anionaktivem oberflächenaktivem Mittel in der Waschlösung herabgesetzt und bleibt die strukturelle Integrität der Teilchen erhalten, so dass sie während des Waschvorgangs von den Fasern eingefangen werden. Wenn die Textilien den erhöhten Temperaturen eines Trommeltrockners ausgesetzt werden, breitet sich das Gemisch aus quaternärer Ammoniumverbindung und Dispersionsinhibitor auf der Oberfläche der Textilien aus, so dass der antistatische Effekt zusammen mit einem gewissen Weichmachungseffekt erzielt wird.

Optimale Ergebnisse werden erhalten, wenn man eine präparative Technik anwendet, die zu Teilchen mit einer Grösse von etwa 250 µm führt, die aus einer Aggregation kleinerer Teilchen von etwa 25 bis 50 µm bestehen. In Lösung zerfallen diese grösseren Teilchen und bleiben die kleineren Teilchen, die für das unbewaffnete Auge nicht sichtbar sind, auf den Textilien zurück; diese Teilchen sind aber immerhin gross genug, um eine signifikante Verarmung an oberflächenaktivem Mittel zu verhüten und um von den Textilfasern eingefangen zu werden.

Quaternäre Weichmacher und Antistatika werden üblicherweise im Gemisch mit einem Lösungsmittel, z. B. einem niederen Alkanol, wie Isopropanol, geliefert. Das Lösungsmittel begünstigt die Dispergierung in wässrigen Medien, ist jedoch für die Zwecke vorliegender Erfindung von Nachteil. Für die vorliegenden Zwecke verwendet man daher vorzugsweise quaternäre Ammoniumverbindungen mit niedrigem Lösungsmittelgehalt, im Idealfall im wesentlichen lösungsmittelfreie quaternäre Ammoniumverbindungen.

Es ist leicht einzusehen, dass die erforderliche Menge des Dispersionsinhibitors um so grösser und/oder seine Wasserlöslichkeit um so kleiner sein müssen, je grösser die Wasserlöslichkeit der quaternären Ammoniumverbindung ist, damit die wesentlichen Kriterien der Erfindung erfüllt werden. Für eine bestimmte quaternäre Ammoniumverbindung benötigt man daher um so mehr Dispersionsinhibitor, je grösser ihre Wasserlöslichkeit ist.

Das teilchenförmige Waschmittel-Additiv kann hergestellt werden, indem man die quaternäre Ammoniumverbindung und den Dispersionsinhibitor innig vermischt und dieses Gemisch dann zu Teilchen verformt. Dies kann durch trockenes Vermischen und einen anschliessenden mechanischen Prozess, wie Extrudieren oder Vermahlen, erfolgen. Eine bevorzugte Arbeitsweise besteht aber aus dem Zusammenschmelzen der beiden Komponenten vor der Teilchenbildung.

Mindestens bei den bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung erlaubt das Zusammenschmelzen beim späteren Abkühlen des Gemisches die Bildung einer diskreten festen Phase, die sich kristallographisch von den Phasen der beiden Komponenten unterscheidet. Es wird angenommen, dass diese Phase die Hemmung der Auflösung der Teilchen aus quaternärer Ammoniumverbindung und Dispersionsinhibitor erhöht, selbst wenn die Teilchen eine Grösse im Bereich von 10 bis 50 µm haben.

Die Bildung von Teilchen aus der gemeinsamen Schmelze

kann auf verschiedene Arten erfolgen. Das Gemisch kann mittels einer Einstoff- oder Zweistoffdüse zu Tröpfchen mit der gewünschten Grösse, z. B. 50 bis 250 µm, versprüht werden, die dann durch Abkühlen verfestigt und anschliessend gesiebt werden, um zu grobes und zu feines Material zu entfernen. Das gleiche Ergebnis erzielt man auch in einem Prill-Turm, nämlich ein Gemisch aus im wesentlichen sphärischen Tröpfchen mit breiter Teilchengrössenverteilung um einen gegebenen Mittelwert.

Auch ein Prill-Verfahren z. B. der in den DE-OS 2 137 042 und 2 137 043 beschriebenen Art kann verwendet werden. Auf diese Weise hergestellte Teilchen sind absolut befriedigend hinsichtlich der antistatischen Wirkung. Solche Teilchen sind allerdings aus ästhetischen Gründen weniger befriedigend, da sie als Ablagerung auf den aus der Waschflüssigkeit entnommenen, jedoch noch nicht im Trockner behandelten Textilien sichtbar sind. Durch die erhöhten Trocknungstemperaturen und das Umwälzen im Trockner werden die Teilchen erweicht und über die Textilien ausgebreitet, so dass die gewünschte antistatische Wirkung erzielt und der Nachteil bezüglich des Aussehens beseitigt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Teilchen im gewünschten Grössenbereich, die für das unbewaffnete Auge auf den aus der Waschlösung entnommenen Textilien nicht sichtbar sind, ist das folgende: Die gemeinsame Schmelze aus quaternärer Ammoniumverbindung und Dispersionsinhibitor wird verfestigt und dann zerkleinert, wobei man unregelmässige und eckige Teilchen statt gleichmässigen und runden Teilchen erhält. Zerkleinerungsverfahren mit hohem Energiebedarf, wie die Zerkleinerung mit einer Hammer-, Stab- oder Kugelmühle oder mit Luftprallmühlen, können zwar angewandt werden, doch wendet man vorzugsweise Verfahren mit geringem Energieverbrauch an, die keine spürbare Temperaturerhöhung des zu behandelnden Materials hervorrufen. Obgleich der Vorgang theoretisch nicht ganz aufgeklärt ist, wird angenommen, dass bei Zerkleinerungsverfahren mit geringem Energiebedarf, wie z. B. beim Passieren durch ein Sieb, das Erweichen und Schmelzen der Oberfläche, das bei Verfahren mit hohem Energiebedarf stattfindet, vermieden wird, so dass die Agglomeration des zerkleinerten Materials minimal bleibt. Gegebenenfalls entstandene Agglomerate sind bröckelig und zerfallen bei der späteren Bewegung in der Waschflüssigkeit in Einzelteilchen aus dem gewünschten Grössenbereich.

Die teilchenförmigen Waschmittel-Additive gemäss vorliegender Erfindung können ihrerseits Bestandteile von Waschmitteln verschiedener Typen sein; sie können z. B. in Produkten, die beim Zusatz zu konventionelle Waschmittel enthaltenen Waschflüssigkeiten spezielle Eigenschaften hervorrufen sollen, verwendet oder zu Waschmitteln zugesetzt werden, die so formuliert sind, dass sie das Additiv als Bestandteil enthalten.

Beispiele für Produkte des ersten Typs sind Gemische des teilchenförmigen Additivs mit anderen körnigen Materialien, wie Sauerstoff- oder Chlorbleichmitteln, Peroxybleichmittel-Aktivatoren, optischen Aufhellern, Enzymen, Washkraft-Buildern, Sequestrierern, antibakteriellen Mitteln, Textilweichmachern und dergleichen. Bei derartigen Produkten kann der Gehalt an teilchenförmigem Additiv je nach der Anzahl und Menge der anderen Komponenten innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Er wird jedoch im allgemeinen im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, des Produktes liegen.

Beispiele für Produkte des zweiten Typs sind Waschmittel, die oberflächenaktive Mittel, Washkraft-BUILDER, die Schaumbildung modifizierende Mittel, Antivergrauungsmittel, Bleichmittel und dergleichen enthalten, die die Bestandteile kompletter Grobwachmittel sind.

In kompletten Waschmitteln liegt das teilchenförmige Waschmittel-Additiv gewöhnlich in solchen Mengen vor, dass

das Waschmittel 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, der antistatisch machenden quaternären Ammoniumverbindung enthält. Das erfindungsgemässe körnige Waschmittel enthält vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-%, eines Buildersalzes. Es kann auch andere konventionelle Waschmittelbestandteile enthalten. Beispiele derartiger oberflächenaktiver Mittel werden in der US-PS 3 579 454 genannt.

Beispiele für derartige anionaktive oberflächenaktive Mittel, die in den erfindungsgemässen Waschmitteln verwendet werden können, sind Natrium- und Kaliumalkylsulfate mit linearem Alkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, insbesondere solche, die man durch Sulfatieren entsprechender höherer Alkohole erhält, die ihrerseits durch Reduktion der Talg- oder Kokosnussölglyceride hergestellt werden, und Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate mit linearem oder verzweigtem Alkylrest mit 10 bis 12 C-Atomen, d. h. Produkte der Art, wie sie in den US-PS 2 220 099 und 2 477 383 beschrieben werden. Besonders nützlich sind lineare Alkylbenzolsulfonate, deren Alkylgruppen im Mittel etwa 11,8 Kohlenstoffatome aufweisen und die gewöhnlich abgekürzt als C_{11,8} LAS bezeichnet werden.

Weitere, für die erfindungsgemässen Zwecke bevorzugte anionaktive oberflächenaktive Mittel sind Alkylpolyoxyäthylenäthersulfate der Formel $RO(C_2H_4O)_xSO_3M$, worin R einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, x eine Zahl von 1 bis 4 und M ein wasserlösliches Kation, wie ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumion, darstellen. Vorzugsweise enthält R 14 bis 18 Kohlenstoffatome. Die Alkylreste können aus Fetten, z. B. Kokosnussöl oder Talg, stammen oder synthetisch sein. Bevorzugt werden Lauryl und unverzweigte Alkylreste aus Talg.

Spezielle Beispiele von aus Fetten abgeleiteten Alkylpolyoxyalkylenäthersulfaten sind Natrium-kokosnussalkyl-oxyäthylenäthersulfat und Natriumtalgalkyl-trioxyäthylenäthersulfat.

Beispiele für Alkylpolyoxyalkylenäthersulfate synthetischen Ursprungs, bei denen Alkylrest aus einem scharfen Schnitt eines Olefinausgangsmaterials stammt, sind Natrium-C₁₄₋₁₅-alkyltrioxyäthylenäthersulfat und Natrium-C₁₅₋₁₆-alkyl-trioxyäthylenäthersulfat.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen körnigen Waschmittel 15 bis 60 Gew.-% Buildersalz. Brauchbar sind sämtliche konventionellen anorganischen und organischen wasserlöslichen Buildersalze sowie die verschiedenen wasserunlöslichen und sogenannten Kristallisationskeime enthaltenden Builder. Die Buildersalze halten den pH-Wert in der Waschlösung in der Regel im Bereich von 7 bis 12, vorzugsweise von 8 bis 11. Ferner erhöhen diese Buildersalze das Reinigungsvermögen des Waschmittels, während sie gleichzeitig dazu dienen, teilchenförmigen Schmutz, der sich von der Oberfläche der Textilien abgelöst hat, zu suspendieren und die erneute Ablagerung dieses Schmutzes auf den Textiloberflächen zu verhüten. In bevorzugten Waschmitteln, die bestimmte Smectit-Tone als Textilweichmacher enthalten, führen polyanionische Buildersalze dazu, dass diese Smectit-Tone bei nur geringer Bewegung leicht und homogen im wässrigen Waschmedium dispergiert werden. Die Homogenität der Tondispersion ist für die Wirkung des Tons als Textilweichmacher wichtig, während diese leichte Dispergierbarkeit die Formulierung körniger Waschmittel erlaubt.

Für vorliegende Zwecke geeignete Buildersalze können mehrwertige anorganische oder mehrwertige organische Salze oder Gemische davon sein. Beispiele geeigneter wasserlöslicher anorganischer alkalischer Buildersalze sind die Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -tripolyphosphate, -bicarbonate, -silikate und -sulfate. Spezielle Beispiele für derartige Salze sind Natrium- und Kaliumtetraborat, -bicarbonat, -carbonat, -tripolyphosphat, -pyrophosphat und

-hexametaphosphat.

Beispiele geeigneter organischer alkalischer Buildersalze sind: (1) wasserlösliche Aminpolyacetate, z. B. Natrium- und Kaliumäthylendiamintetraacetat, -nitrilotriacetat und -N-(2-hydroxyäthyl)-nitrilotriacetat; (2) wasserlösliche Salze der Phosphorsäure, z. B. Natrium- und Kaliumphosphat; (3) wasserlösliche Polyphosphonate, einschliesslich der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Methylendiphosphonsäure und dergleichen.

Weitere organische Buildersalze, die für vorliegende Zwecke geeignet sind, sind die Polycarboxylat-Builder gemäss US-PS 2 264 103, einschliesslich der wasserlöslichen Alkalimetallsalze der Mellitsäure. Die wasserlöslichen Salze von Polycarboxylat-polymeren und -copolymeren, beispielsweise gemäss der US-PS 3 308 067, sind ebenfalls brauchbar. Obgleich die Alkalimetallsalze der vorstehenden anorganischen und organischen mehrwertigen Builderanionen aus Kostengründen bevorzugt werden, können doch gleichermassen auch die Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, wie z. B. Triäthanolammonium- oder Diäthanolammoniumsalze und ähnliche wasserlösliche Salze der obigen Builderanionen verwendet werden.

Auch Gemische aus organischen und/oder anorganischen Buildersalzen können eingesetzt werden. Derartige Buildersalzgemische sind in der CA-PS 755 038 beschrieben, z. B. ein ternäres Gemisch aus Natriumtripolyphosphat, Trinatriumnitrilotriacetat und Trinatriumäthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat.

Eine weitere Klasse von Buildersalzen sind die unlöslichen Alumosilikate, die durch Kationenaustausch mehrwertige mineralische Härte und Schwermetallionen aus Lösungen entfernen. Ein bevorzugtes Buildersalz dieser Art entspricht der Formel $Na_z(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot x H_2O$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegt und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 darstellt. Diese Buildersalze enthaltende Mittel werden in der US-Patentanmeldung Nr. 450 266 vom 11. März 1974 beschrieben.

Ein weiteres, in den erfindungsgemässen Waschmitteln verwendbares Buildersalz besteht aus einem wasserlöslichen Material, das mit den Wasserhärte-Kationen ein wasserunlösliches Reaktionsprodukt zu bilden vermag, in Kombination mit Kristallisationskeimen, die Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt zur Verfügung stellen. Solche Kristallisationskeime enthaltende Buildersalze sind in der US-Patentanmeldung Nr. 248 546 vom 28. April 1972 beschrieben.

Die für die vorliegenden Zwecke geeigneten, Kristallisationskeime enthaltenden Buildersalze enthalten Kristallisationskeime mit einer maximalen Teilchendimension von weniger als 20 µm, vorzugsweise mit einem Teilchendurchmesser von etwa 0,01 bis etwa 1 µm, in Kombination mit einem Material, das mit freien Metallionen ein wasserunlösliches Reaktionsprodukt zu bilden vermag.

Zahlreiche Buildersalze, z. B. die wasserlöslichen Kohlen-säuresalze, fällen Wasserhärte-kationen aus und üben dabei die Builderwirkung aus. Leider vermindern viele der ausfallenden Buildersalze in Waschmitteln den Gehalt der Waschflotte an freien Metallionen nicht schnell; diese Buildersalze konkurrieren lediglich mit dem oberflächenaktiven Mittel und dem Schmutz um die freien Metallionen. Infolgedessen werden zwar einige der freien Metallionen aus der Lösung entfernt, aber andere Ionen reagieren mit dem oberflächenaktiven Mittel und dem Schmutz, so dass die Waschkraft vermindert wird. Durch die Verwendung der Kristallisationskeime wird die Geschwindigkeit der Ausfällung der Metallkationen erhöht und dadurch die Härte beseitigt, ehe sie das Waschverhalten nachteilig beeinflussen kann.

Verwendet man ein Material, das mit freien Metallionen ein wasserunlösliches Produkt zu bilden vermag, in Kombination mit Kristallisationskeimen, so kann die Gesamtkonzentration der freien Metallionen (Ca^{++} und Mg^{++}) einer wässrigen Waschflüssigkeit innerhalb von etwa 120 Sekunden auf weniger als 0,48° dH herabgesetzt werden. Tatsächlich können die bevorzugten Kristallisationskeime enthaltenden Buildersalze die freie Metallhärte innerhalb von etwa 30 Sekunden auf weniger als 0,096° dH senken.

Bevorzugte Kristallisationskeime enthaltende Buildersalze bestehen aus einem wasserlöslichen Material, das mit zweiwertigen und mehrwertigen Metallionen, wie Calcium-, Magnesium- und Eisenionen, ein Reaktionsprodukt mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als etwa $1,4 \cdot 10^{-2}$ Gew.-% (bei 25 °C) zu bilden vermag, und Kristallisationskeimen (0,001 bis 20 µm Durchmesser), die ein Material aufweisen, das sich in Wasser von 25 °C innerhalb 120 Sekunden nicht vollständig löst.

Spezielle Beispiele für Materialien, die wasserunlösliche Reaktionsprodukte zu bilden vermögen, sind wasserlösliche Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonat, Silikate, Aluminate und Oxalate. Die Alkalimetall-, insbesondere Natriumsalze, dieser Anionen werden aus Gründen der Zweckmäßigkeit und der Kosten bevorzugt.

Die in derartigen Buildersalzen verwendeten Kristallisationskeime bestehen vorzugsweise aus Calciumcarbonat, Calcium- oder Magnesiumoxalat, Bariumsulfat, Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumsilikat, Calcium- oder Magnesiumoxid, Calcium- oder Magnesiumsalzen von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Calcium- oder Magnesiumhydroxid, Calciumfluorid oder Bariumcarbonat. Spezielle Beispiele derartiger Kristallisationskeime enthaltender Buildersalze sind Gemische aus Natriumcarbonat und Calciumcarbonat (Gewichtsverhältnis 3 : 1) vom Teilchendurchmesser 5 µm, Gemische aus Natriumsesquicarbonat und Calciumcarbonat (Gewichtsverhältnis 2,7 : 1) vom Teilchendurchmesser 0,5 µm, Gemische aus Natriumsesquicarbonat und Calciumhydroxid (Gewichtsverhältnis 20 : 1) vom Teilchendurchmesser 0,01 µm oder Gemische aus Natriumcarbonat, Natriumaluminat und Calciumoxid (Gewichtsverhältnis 3 : 3 : 1) vom Teilchendurchmesser 5 µm.

Als Kristallisationskeime enthaltendes Buildersalz wird ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Calciumcarbonat besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Kristallisationskeime enthaltendes Buildersalz ist ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Calciumcarbonat im Gewichtsverhältnis 30 : 1 bis 5 : 1, worin das Calciumcarbonat einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,01 bis 5 µm aufweist.

Wie bereits erwähnt, werden die teilchenförmigen Waschmittel-Additive zweckmässig verwendet, um eine konventionelle Waschmittel enthaltende wässrige Flüssigkeit zu ergänzen. Im allgemeinen verwendet man das Produkt in Mengen, die 10 bis 250 ppm, vorzugsweise 40 bis 100 ppm, des quaternären Ammoniumsalzes in der Lösung ergeben. Ist das Additiv Bestandteil eines Kombinationsproduktes, beispielsweise zum Einweichen, so erhält die Formulierung z. B. etwa 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-%, des teilchenförmigen Waschmittel-Additivs, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines Builders, etwa 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, eines Bleichmittels und 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, eines Waschmittelenzyms. Mittel dieser Art ergeben bei Verwendung in einer Menge von 0,5 bis 1,5 Becher in 19 bis 30 Liter Einweichlösung, die bei der Haushaltswäsche üblich ist, eine Builderkonzentration von etwa 100 bis 500 ppm.

Bei der Verwendung kann das Waschmittel-Additiv als einziges Einweichmittel oder als Bestandteil eines Einweichmittels 1 bis 24 Stunden lang mit den Textilien in Berührung bleiben, worauf die Waschflüssigkeit entfernt und durch Frischwasser und Waschmittel ersetzt wird. Dann können die Textilien

gewaschen werden.

Bei der Verwendung im Waschgang entweder in Form eines gesonderten Additivs oder als Bestandteil eines vollständigen Waschmittels bleibt die das suspendierte teilchenförmige Waschmittel-Additiv enthaltende Lösung in der Regel 10 bis 45 Minuten lang mit den Textilien in Berührung, worauf diese gespült und geschleudert und dann in einem konventionellen rotierenden Trockner bei Temperaturen von 51 bis 93 °C getrocknet werden können. Während des Trocknens erweicht das teilchenförmige Waschmittel-Additiv in der Masse, in der das Textilmaterial die Temperatur der Trocknungsluft erreicht, und die Umwälzwirkung des Trockners führt dazu, dass die einzelnen Teilchen verschmieren, so dass die quaternäre Ammoniumbindung über die Oberfläche der Textilien verteilt wird und damit die Entstehung einer statischen Aufladung auf den Textilien hintangehalten wird.

Beispiel 1

Ein Waschmittelzusatz wurde wie folgt hergestellt:

Bestandteil	Gew.-%
Dimethyl-di(hydriert-talg)-ammoniumchlorid*	57
Talgalkohol	43
	100

* In Form eines 95% aktiven Pulvers.

Dimethyl-di(hydriert-talg)-ammoniumchlorid (DTDMAC) und Talgalkohol werden zusammengeschmolzen, wobei man eine klare Lösung von 82 °C erhält. Diese Schmelze wird auf Bleche gegossen und in Bahnen bei Raumtemperatur verfestigt. Die Bahnen werden dann zu Teilchen von 200–400 µm zerkleinert, indem man sie durch ein Sieb mit 0,84 mm lichter Maschenweite presst und dann das Material sammelt, das durch ein Sieb von 0,42 mm lichter Maschenweite hindurchgeht und auf einem Sieb von 0,20 mm lichter Maschenweite festgehalten wird. Der Schmelzpunkt des Gemischs aus DTDMAC und Talgalkohol lag bei 74 °C. Der Waschmittelzusatz wurde ausserdem einer Röntgenbeugungsanalyse unterworfen und die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen von reinem Talgalkohol und dem 95% aktiven DTDMAC-Pulver verglichen. Die Kombination DTDMAC/Talgalkohol besass eine sowohl vom Talgalkohol wie vom DTDMAC abweichende Kristallstruktur.

7 Teile des teilchenförmigen Additivs wurden dann zu 93 Teilen eines Waschmittels zugesetzt, wobei folgende Mischung erhalten wurde:

Grundwaschmittel

Bestandteil	Gew.-%
$\text{C}_{11,8}$ -Alkylbenzolsulfonat	10,0
Natrium-C ₁₄ -C ₁₆ -alkyltriäthoxysulfat	5,5
Natriumtalgalalkylsulfat	5,5
Natriumtripolyphosphat	25,0
Natriumsilikat	15,0
Natriumsulfat	25,0
Wasser	5,0
Verschiedene (Duftstoffe, Aufheller)	2,0
	93,0
Teilchenförmiges Additiv	7,0
	100,0

Dieses Produkt wurde in eine Haushaltwaschmaschine gegeben, die mit 64,5 l Wasser gefüllt war. Dabei erhielt man eine Waschflüssigkeit mit 0,12 Gew.-% des obigen Waschmittels.

33 Wäschestücke verschiedener Gewebeart (Baumwolle, Polyamid, Polyester und Baumwolle/Polyestergemisch) wurden in dieser Waschflüssigkeit gewaschen, dann wurden die Textilien gespült, geschleudert und schliesslich im Haushalts-Wäschetrockner getrocknet. Nach 50 Min. Trockenzeit mit auf 66 bis 82 °C erhitzter Luft wurden die Textilien aus dem Trockner entnommen, und sie waren dann nicht nur sauber und trocken, sondern auch frei von statischer Ladung, so dass keine Teile aneinander hafteten. Bei einem weiteren Waschgang, dem das gleiche Textilmaterial mit dem gleichen Waschmittel, jedoch ohne den Waschzusatz aus DTDMAC und Talgalkohol unterworfen wurde, entstand bei der Hin- und Herbewegung des Trockners statische Aufladung, so dass 6 von den 33 Teilen aneinanderklebten. Die bei beiden Versuchen gewaschenen Baumwolltücher waren weicher nach dem Waschen mit Waschmittel plus Zusatz aus DTDMAC und Talgalkohol als nach dem Waschen mit dem Waschmittel allein.

Beispiel 2

Ein Waschmittelzusatz folgender Zusammensetzung wurde nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt:

Bestandteil	Gew.-%
Methyl-1-alkylamidoäthyl-2-alkyl-imidazolinium-methosulfat*	50
Talgalkohol	50
	100

* Handelsübliches antistatisch machendes Mittel, Vertrieb durch Ashland Chemical Corporation unter der Handelsbezeichnung «Varisoft 475» (enthaltend 85% Wirkstoff, 15% Iso-propanol).

Wäsche, bestehend aus 4 Proben aus Baumwolle und jeweils 2 Proben aus Polyamid, Polyester und Baumwoll/Polyestergemisch wurde 10 Min. in Wasser von 40 °C und 6,70 °dH (Ca : Mg = 3 : 1) in einer Miniatur-Waschmaschine gewaschen. Die Waschflüssigkeit enthielt 125 ppm des vorstehenden teilchenförmigen antistatisch machenden Additivs und 930 ppm des Grundwaschmittels gemäss Beispiel 1. Nach dem Trocknen in einem Miniatur-Trockner wurde das Bündel aus trockenen Geweben in einen Faraday-Käfig gelegt und die Spannung wurde abgelesen. Die einzelnen Gewebestücke wurden dann aus dem Bündel im Faraday-Käfig in beliebiger Reihenfolge entnommen, wobei die Spannungsänderung nach jeder Entnahme notiert wurde. Die Menge an im Trockner erzeugter statischer Aufladung wurde bestimmt und als Summe der Absolutwerte der Spannungsänderungen für sämtliche Gewebe pro m² Gewebefläche ausgedrückt. Unter Anwendung dieser Technik belief sich die beim Waschen und Trocknen erzeugte statische Ladung auf 0,36 V/m². Wurde das gleiche Wäschebündel mit dem gleichen Waschmittel, jedoch ohne das Additiv aus Imidazoliniumverbindung und Talgalkohol gewaschen, so waren nach dem Trocknen im Trockner 8,47 V/m² erzeugt worden. Keine mit dem Imidazolinium/Talgalkohol-Additiv gewaschenen Proben haftete, während mehrere der mit dem Waschmittel allein gewaschenen Proben aneinanderklebten.

Beispiel 3

Ein Waschmittelzusatz folgender Zusammensetzung wurde nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt:

Bestandteil	Gew.-%
Dimethyl-di(hydriert-talg)-ammoniumchlorid	33
Paraffinwachs*	67
	100

* «Parowax», ein handelsübliches Paraffinwachs vom F. 54 °C, Vertrieb Boron Laboratories, Cleveland, Ohio.

DTDMAC/Paraffinteilchen von solcher Grösse, dass sie ein Sieb mit 0,42 mm lichter Maschenweite passieren und auf einem Sieb von 0,297 mm lichter Maschenweite festgehalten werden, werden einer Waschlauge zugesetzt, so dass man 120 ppm des Additivs und 930 ppm des Grundwaschmittels gemäss Beispiel 1 in Lösung erhält. Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt unter Verwendung der gleichen Gewebebündel wie in diesem Beispiel. Die im Miniaturtrockner erzeugte statische Aufladung belief sich auf 2,50 V/m².

Beispiel 4

Ein Einweichmittel und Waschmittelzusatz wird wie folgt zusammengestellt:

Bestandteil	Gew.-%
Dimethyl-di(hydriert-talg)-ammoniumchlorid	2,5
Sorbitanester ¹	10,0
Natriumtripolyphosphat	31,4
Natriumperborat-4 H ₂ O	20,0
Borax	7,5
Talgäthoxylat ²	3,8
Sprühgetrocknetes Korn ³	24,0
Enzym ⁴	0,3
Aufheller, Farbstoff, Duftstoffe usw.	Rest

¹ Gemisch aus C₁₀-C₂₂-Alkylsorbitanestern, hauptsächlich Tri- und Tetraestern.

² Mit durchschnittlich 22 Äthylenoxidgruppen kondensierter Talgalkohol.

³ Enthaltend in durch Sprühtrocknung erzeugter Kornform:

10% linear-Alkylbenzolsulfonat, 20% Natriumcarbonat, 20% Natriumsilikat, Rest Natriumsulfat und Wasser.

⁴ Alcalase (Novo) und Protease (Miles Laboratories).

Das Gemisch quaternäre antistatische Verbindung/Dispersionsinhibitor wird hergestellt, indem man die Sorbitanester und quaternäre Ammoniumverbindung zu einer im wesentlichen homogenen Schmelze zusammenschmilzt. Die Schmelze wird auf ein sich bewegendes Band gesprüht, auf dem sie sich verfestigt. Sie wird dann in Form von Flocken mittels eines Rakels vom Band entfernt. Die Flocken werden in einer Mühle pulverisiert und durch ein Sieb von 0,25 mm lichter Maschenweite gesiebt, wobei man das teilchenförmige Additiv zur Verwendung in vorstehendem Mittel erhält.

Dieses Additiv wird dann mit den restlichen Bestandteilen trocken vermisch, bis ein homogenes körniges Produkt entstanden ist. Ein halber Becher dieses Mittels wird verwendet, um verschmutzte Gewebe 3 Std. lang einzuweichen. Dann werden die Textilien mit einem handelsüblichen anionischen Waschmittel gewaschen, gespült, geschleudert und schliesslich in einem automatischen Wäschetrockner unter Hin- und Herbewegung und Belüftung bei einer zwischen 57 und 77 °C bewegendenden Temperatur 60 Min. getrocknet. Die auf diese

Weise behandelten Textilien sind trocken und sauber und besitzen einen besonders erwünschten, weichen und antistatischen Finish. Ferner sind diese Textilien leicht zu bügeln.

Im Mittel gemäss Beispiel 4 wird das Natriumtripolyphosphat durch eine äquivalente Menge Natriumzitat, Natriumni-

trilotriacetat, hydratisierten Zeolit A und ein 5 : 1-(Gewichtsteile-)Gemisch aus Natriumcarbonat und Calciumcarbonatkristallen mit einer mittleren Teilchengrösse von $1\text{ }\mu$ als Gerüststoffkomponente ersetzt, wobei gleichwertige Ergebnisse erzielt werden.