

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 040 755
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **81103665.6**

(51) Int. Cl.³: **D 06 L 1/04**

(22) Anmeldetag: **13.05.81**

(30) Priorität: **21.05.80 DE 3019319**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81**
Patentblatt 81/48

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE**

(72) Erfinder: **Grünewälder, Werner, Feuerbachstrasse 53,
D-5657 Haan/Rhld (DE)**
Erfinder: **Bussmann, Heinz, Gretenbergerstrasse 10,
D-4006 Erkrath 2 (DE)**

(54) **Reinigungsverstärker zum Chemischreinigen von Textilien.**

(57) Der Reinigungsverstärker hat die Zusammensetzung:

- a) 1 - 6 Gew.-% einer oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindung, z.B. Stearylamidpropyl- β -hydroxyethyl-ammoniumnitrat, Distearyl dimethylammoniumchlorid,
- b) 2 - 36 Gew.-% Toluol- oder Xyloisulfonat,
- c) 2 - 36 Gew.-% Chlorparaffinsulfonate (C₁₂₋₃₀),
- d) 22 - 95 Gew.-% Lösungsmittel und Wasser.

Die Chlorparaffinsulfonate enthalten bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% an Monosulfonat und 2 - 25 Gew.-% an organisch gebundenem Chlor. Man gewinnt sie durch Sulfochlorierung der entsprechenden Paraffingemische bei Temperaturen bis zu 120°C und anschließende Verseifung bei 90 - 100°C. Der Reinigungsverstärker ist besonders zum Chemischreinigen von heller Sport- und Wetterschutzkleidung aus vergrauuungsempfindlichen Textilien beansprucht.

EP 0 040 755 A1

Patentanmeldung

D 6185 EP

"Reinigungsverstärker zum Chemischreinigen von Textilien"

5 Gegenstand des Hauptpatentes sind Reinigungsverstärker zum Chemischreinigen von Textilien auf der Basis von anionaktiven und kationaktiven Tensiden, Lösungsmitteln und Wasser, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

- 10 a) 1 - 6 Gew.-% einer oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindung
b) 2 - 36 Gew.-% Toluol- oder Xylolsulfonat
c) 2 - 36 Gew.-% Petrolsulfonat
15 d) 22 - 95 Gew.-% Lösungsmittel und Wasser, wobei das Verhältnis von a : (b + c) = 1 : 4 bis 1 : 12, und das Verhältnis von b : c = 1 : 0,8 bis 1 : 1,5 beträgt.

20 Diese Reinigungsverstärker besitzen ein hohes Schmutztragevermögen und eignen sich besonders zur Reinigung von weißen oder pastellfarbigen Textilien aus den üblichen Fasermaterialien, wie Wolle, Baumwolle, Regenerat-cellulose, Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, wobei auch sehr empfindliche Textilien aus solchen Fasermaterialien, deren hohe Vergrauungstendenz bekannt ist, problemlos gereinigt werden können.

25 Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Reinigungsverstärker des Hauptpatentes eine nachfolgende wasserabweisende Aus-

- 2 -

5 rüstung, wie sie besonders für Sport- und Wetterschutz-
bekleidung infrage kommt, in ihrer Wirksamkeit beein-
trächtigen können. Dieses Problem ist an sich bekannt,
es beruht auf der Anwesenheit von Reinigungsverstärker-
Resten in den gereinigten Textilien (J. Kurz "Die Praxis
der Chemischreinigung", III, S. 222).

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Reini-
gungsverstärker für die Chemischreinigung zu entwickeln,
welcher für die Reinigung von Textilien, insbesondere
Sport- und Wetterschutzbekleidung, aus vergrauungs-
empfindlichen Textilmaterialien besonders geeignet ist,
ohne eine nachfolgende Hydrophobierung in ihrer Wirk-
samkeit zu beeinträchtigen. Die Aufgabe wird dadurch
gelöst, daß man in der Reinigungsverstärker-Mischung
15 des Hauptpatentes das Petrolsulfonat durch Chlor-
paraffinsulfonate der Kettenlängen $C_{12} - C_{30}$ ersetzt.

20 Gegenstand der Erfindung sind somit Reinigungsverstärker
zum Chemischreinigen von Textilien auf der Basis von
anionaktiven und kationaktiven Tensiden, Lösungsmitteln
und Wasser, gemäß Patent 26 44 073, gekennzeichnet durch
folgende Zusammensetzung:

- a) 1 - 6 Gew.-% einer oberflächenaktiven quaternären
Ammoniumverbindung
- b) 2 - 36 Gew.-% Toluol- oder Xylolsulfonat
- 25 c) 2 - 36 Gew.-% Chlorparaffinsulfonate der Ketten-
längen $C_{12} - C_{30}$
- d) 22 - 95 Gew.-% Lösungsmittel und Wasser,

30 wobei das Verhältnis von $a : (b + c) = 1 : 4$ bis
1 : 12, und das Verhältnis von $b : c = 1 : 0,8$ bis
1 : 1,5 beträgt.

- 3 -

Als oberflächenaktive quaternäre Ammoniumverbindungen werden die im Hauptpatent beschriebenen Kationtenside eingesetzt, die eine quaternäre Ammoniumgruppe und wenigstens einen gegebenenfalls substituierten höheren Kohlenwasserstoffrest mit 7 - 22 C-Atomen, der ein Alkyl- oder Alkylarylrest sein kann, enthalten.

Die quaternären Ammoniumverbindungen liegen im Gemisch mit Toluolsulfonat oder Xylolsulfonat und den Chlorparaffinsulfonaten vor, wobei es für die besondere Wirksamkeit des Reinigungsverstärkers hinsichtlich Reinigungskraft und Schmutztragevermögen von Bedeutung ist, daß das angegebene Verhältnis von Kationtensid zu Aniontensiden, sowie das Verhältnis von Toluol- bzw. Xylolsulfonat zu Chlorparaffinsulfonaten eingehalten wird.

Sowohl das Kationtensid wie auch die Aniontenside liegen in Salzform vor, wobei das Gegenion beliebig sein kann, sofern es die Löslichkeit in der organischen Reinigungsflotte nicht beeinträchtigt. Bevorzugt werden die Alkali-, Ammonium- und Alkanolaminsalze.

Die Chlorparaffinsulfonate leiten sich bevorzugt von geradkettigen Paraffinen der Kettenlängen C_{12} - C_{30} ab, wobei relativ enge Kettenlängenschnitte, z. B. C_{15} - C_{18} , C_{20} - C_{21} , C_{20} - C_{24} als Ausgangsmaterial besonders geeignet sind. Die Herstellung der Chlorparaffinsulfonate erfolgt durch Sulfochlorierung der entsprechenden Paraffingemische bei erhöhten Temperaturen bis zu $120^{\circ}C$ und anschließende Verseifung mit der gewünschten Base, vorzugsweise Natronlauge, bei $90 - 100^{\circ}C$. Die Produkte stellen im wesentlichen Gemische aus Paraffin-Monosulfonaten und Chlorparaffinen dar (Ullmanns, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1965, 16. Band, Seiten 562/563).

- 4 -

Bevorzugte Produkte enthalten 30 - 50 Gew.-% an Mono-sulfat und 4 - 25 Gew.-% an organisch gebundenem Chlor. Entsprechende Produkte sind im Handel erhältlich.

5 Der Ersatz der Petrolsulfonate durch Chlorparaffinsulfonate in den Reinigungsverstärkern des Hauptpatentes hat einen entscheidenden Einfluß auf die Wirksamkeit einer wasserabstoßenden Imprägnierung, wie sie z. B. für Sport- und Wetterschutzbekleidung regelmäßig im Anschluß an die Reinigung durchgeführt wird. Überraschenderweise wird
10 hierdurch eine wesentliche Verbesserung des Hydrophobierungseffektes, wie er beispielsweise durch eine übliche Trockenhydrophobierung erzielt wird, erreicht. Hinsichtlich der Reinigungswirkung besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Petrolsulfonaten und den Chlorparaffinsulfonaten, so daß mit den erfindungsgemäß zu-
15 sammengesetzten Reinigungsverstärkern ebenfalls ausgezeichnete Reinigungsergebnisse auch bei pastellfarbigen oder weißen Textilien erreicht werden.

- 5 -

Beispiel 1

1.1. In einer 9 kg-Chemischreinigungsanlage wurden 6 kg
pastellfarbige und weiße Skibekleidung aus Poly-
ester/Baumwolle bei einem Flottenverhältnis von
1 : 8 in Perchlorethylen 6 min ohne Filtration
chemisch gereinigt, 1 min abgeschleudert und mit
sauberem Lösungsmittel 4 min bei gleichzeitiger
Filtration nachgespült, 1 1/2 min zentrifugiert
und dann mit 50 ml einer flüssigen Trockenhydro-
phobierung pro kg Ware während 5 min im Sprühver-
fahren imprägniert. Anschließend wurde die so be-
handelte Ware wie üblich getrocknet.

Zu Beginn des ersten Bades wurden 5 g eines er-
findungsgemäßen Reinigungsverstärkers pro Liter
Flotte zugesetzt. Dieses Produkt hatte folgende
Zusammensetzung:

4 % Distearylmethyllummoniumchlorid
17 % p-Toluolsulfonat (Triethanolaminsalz)
16 % Chlorparaffinsulfonat-C₂₀₋₂₄; (Na-Salz,
40 % Monosulfonat, 16 % rganisch gebundenes
Chlor)
13 % Wasser
25 % Isopropanol
25 % Perchlorethylen

Für die nachfolgende Hydrophobierung wurde ein
Imprägniermittel mit folgender Zusammensetzung ver-
wendet:

6 % Aluminiumbutylat
2 % Acetessigester
30 % Paraffin (E.P. 50° C)
62 % Perchlorethylen

Die so gereinigten Textilien waren einwandfrei sauber, wiesen keine Vergrauung auf und der Imprägniereffekt war ausgezeichnet.

- 5 1.2 Zum Vergleich wurden in der unter 1.1. beschriebenen Reinigungsanlage ebenfalls 6 kg verschmutzte hellfarbige Sportbekleidung unter Verwendung eines Reinigungsverstärkers gemäß Hauptpatent der folgenden Zusammensetzung gereinigt und imprägniert:

- 10 4 % Distearyl dimethylammoniumchlorid
17 % p-Toluolsulfonat (Triethanolaminsalz)
16 % Petrolsulfonat (Mol-Gew. ca. 460)
13 % Wasser
25 % Isopropanol
25 % Perchlorethylen

- 15 Die gereinigten Textilien waren zwar einwandfrei sauber, zeigten aber nur einen mäßigen Imprägniereffekt.

- 20 Zur Bestimmung der Reinigungswirkung wurde bei den Versuchen künstlich angeschmutztes Testgewebe aus Polyester/Baumwolle mitgereinigt und die Aufhellung sowie die Vergrauung an dem nicht angeschmutzten Teil des Gewebes mit einem Reflektometer bestimmt.

- 25 Die Prüfung des Imprägniereffektes erfolgte an mitbehandelten Polyester/Baumwoll-Abschnitten gemäß AATCC 22-164.

- 7 -

T A B E L L E 1

Reinigungsver- stärker	Reinigungskraft		Imprägnier- effekt (Spraywert ^x)
	% Aufhellung	% Vergrauung	
gemäß Erfin- dung (1.1)	38,7	0,1	100
gemäß Haupt- patent (1.2)	36,4	0,2	70

^x Spraywert 100 = optimaler Imprägniereffekt
Spraywert 0 = kein Imprägniereffekt

Beispiel 2

- 5 2.1 In einer 10 kg-Reinigungsanlage wurden 6kg weiße und
pastellfarbige Wettermäntel und Anoraks aus Poly-
ester/Baumwolle bei einem Flottenverhältnis von 1 : 8
vier min lang in Monofluortrichlormethan ohne Fil-
tration gereinigt, 1/2 min abgeschleudert und an-
10 anschließend mit sauberem Lösungsmittel bei gleich-
zeitiger Filtration der Flotte 6 min gespült, 1 min
zentrifugiert, wie unter 1.1 beschrieben im Sprüh-
verfahren imprägniert und wie üblich getrocknet.

Zu Beginn des ersten Bades wurden der Flotte 5 g/l
eines erfindungsgemäßen Reinigungsverstärkers mit
folgender Zusammensetzung zugesetzt:

- 5
- 5 % Stearylamidpropyl- β -hydroxylethylammonium-nitrat
 - 10 % Xylolsulfonat (Na-Salz)
 - 22 % Chlorparaffinsulfonat-C₁₅₋₁₈); (Na-Salz,
 - 40 % Monosulfonat, 6 % organisch gebundenes Chlor)
 - 10 % Wasser
 - 13 % Weißöl
 - 40 % Monofluortrichlormethan

10 Zur Demonstration des Schmutztragevermögens wurden dem ersten Bad 2 g/l gepulverte Aktivkohle zugesetzt. Die Textilien waren einwandfrei sauber, zeigten keine merkliche Vergrauung und waren einwandfrei hydrophob.

15 2.2 In der unter 2.1 beschriebenen Reinigungsanlage wurden in gleicher Weise nochmals 6 kg weiße und pastellfarbige Wettermäntel sowie Anoraks aus Polyester/Baumwolle gereinigt und imprägniert. Als Reinigungsverstärker wurden 5 g/l eines Produktes gemäß

20 Hauptpatent mit folgender Zusammensetzung dosiert:

- 25
- 5 % Stearylamidpropyl- β -hydroxylethylammonium-nitrat
 - 10 % Xylolsulfonat (Na-Salz)
 - 22 % Petrolsulfonat (Na-Salz)
 - 10 % Wasser
 - 13 % Weißöl
 - 40 % Monofluortrichlormethan

30 Auch hier wurden dem ersten Bad 2 g/l Aktivkohle zur Demonstration des Schmutztragevermögens zugesetzt. Die Textilien waren auch bei diesem Verfahren einwandfrei sauber, erwiesen sich aber als unzureichend wasserabweisend.

- 9 -

5

Um eine exakte Bestimmung des Reinigungs- und Hydrophobiereffektes bei den nach 2.1 und 2.2 gereinigten Textilien zu ermöglichen, wurden künstlich angeschmutzte Testgewebe sowie unangeschmutztes Testmaterial bei den verschiedenen Verfahren mitgereinigt und wie unter 1.1 beschrieben, ausgewertet.

T A B E L L E 2

Reinigungsverstärker	Reinigungseffekt		Imprägniereffekt (Spraywert)
	% Aufhellung	% Vergrauung	
gemäß Erfindung (2.1)	28,7	0,1	100
gemäß Hauptpatent (2.2)	27,9	0,1	70

Beispiel 3

10 3.1 In einer 10 kg-Reinigungsanlage wurden 6 kg weiße Polyamid-Skianzüge bzw. Anoraks bei einem Flottenverhältnis von 1 : 8 während 4 min in 1.1.1-Trichlorethan gereinigt, 1/2 min abgeschleudert und anschließend 6 min in reinem Lösungsmittel bei gleichzeitiger Filtration gespült. Anschließend wurde
15 1 min zentrifugiert, 5 min im Sprühverfahren wie unter 1.1 beschrieben, imprägniert und wie üblich getrocknet.

20 Dem ersten Bad wurden zu Beginn 3 g/l eines erfindungsgemäßen Reinigungsverstärkers mit folgender Zusammensetzung zugegeben:

- 10 -

- 5 6 % Stearyldimethylhydroxypropylammonium-p-tolu-
 olsulfonat
 18 % Toluolsulfonat (Triethanolaminsalz)
 20 % Chlorparaffinsulfonat-(²⁰⁻²¹; (Na-Salz,
 34 % Monosulfonat, 22 % organisch gebundenes
 Chlor)
 15 % Wasser
 20 % Ethylglykol
 21 % 1.1.1-Trichlorethan

- 10 Außerdem wurden zur Demonstration des Schmutztragever-
 mögens der ersten Flotte 0,5 g/l Ruß zugesetzt.

Die Textilien waren einwandfrei sauber, zeigten trotz
Rußzugabe keine merkliche Vergrauung und waren ausge-
prägt hydrophob.

- 15 3.2 In der unter 3.1 beschriebenen Reinigungsanlage wur-
 den ebenfalls 6 kg weiße Polyamid-Skianzüge und
 Anoraks in der gleichen Weise gereinigt und impräg-
 niert. Der verwendete Reinigungsverstärker enthielt
 jedoch anstelle des Chlorparaffinsulfats die gleiche
20 Menge Petrolsulfonat.

Das Reinigungsergebnis war fast gleich gut wie bei
dem Versuch 3.1; der Hydrophobiereffekt jedoch war
nur mäßig.

"Reinigungsverstärker zum Chemischreinigen von
Textilien"

Patentansprüche

- 5 1. Reinigungsverstärker zum Chemischreinigen von Texti-
lien auf der Basis von anionaktiven und kationaktiven
Tensiden, Lösungsmitteln und Wasser, gemäß Patent
26 44 073, gekennzeichnet durch folgende Zusammen-
setzung:
- 10 a) 1 - 6 Gew.-% einer oberflächenaktiven quaternä-
ren Ammoniumverbindung
b) 2 - 36 Gew.-% Toluol- oder Xylolsulfonat
c) 2 - 36 Gew.-% Chlorparaffinsulfonate der Ketten-
längen $C_{12} - C_{30}$
d) 22 - 95 Gew.-% Lösungsmittel und Wasser,
- 15 wobei das Verhältnis von $a : (b + c) = 1 : 4$
bis $1 : 12$, und das Verhältnis von $b : c = 1 : 0,8$
bis $1 : 1,5$ beträgt.
- 20 2. Reinigungsverstärker nach Anspruch 1, gekennzeichnet
durch einen Gehalt an Chlorparaffinsulfonaten, die
30 - 50 Gew.-% an Monosulfat und 4 - 25 Gew.-% an
organisch gebundenem Chlor enthalten.
3. Reinigungsverstärker nach Anspruch 1 und 2 zum
Chemischreinigen von Sport- und Wetterschutzbekleidung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0040755
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 3665

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 644 073 (HENKEL)</u> * Patentansprüche * -----	1	D 06 L 1/04
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			D 06 L 1/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14.09.1981	Prüfer GOLLER