

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 094 655**
B2

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
21.03.90

②① Anmeldenummer: **83104774.1**

②② Anmeldetag: **14.05.83**

⑤① Int. Cl. ⁵: **C 11 D 1/62, C 11 D 1/835,**
C 11 D 3/37

⑤④ **Konzentrierte Wäschewelchspülmittel.**

③① Priorität: **18.05.82 DE 3218667**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.03.86 Patentblatt 86/11

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
21.03.90 Patentblatt 90/12

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 021 476
EP-A-0 056 695
EP-A-0 059 502
EP-B-0 085 933
GB-A-947 714
US-A-4 233 164

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

⑦② Erfinder: **Stühler, Herbert, Dr.**
Hochfeltnstrasse 12
D-8261 Burgkirchen/Alz (DE)
Erfinder: **May, Adolf, Dr.**
Dahlenweg 5
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)
Erfinder: **Bücking, Hans-Walter, Dr.**
In den Padenwiesen 30
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Schreiber, Manfred**
Liederbacher Strasse 84
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

EP 0 094 655 B2

Beschreibung

Es ist bekannt, dass gewaschene Textilien, besonders solche aus Cellulosefasern, nach dem Trocknen eine unangenehme Verhärtung aufweisen. Dies tritt insbesondere dann ein, wenn die Wäsche im Waschautomaten erfolgt. Eine solche unerwünschte Griffverhärtung kann man dadurch beseitigen, dass man die Textilien nach der Wäsche in einem Spülbad mit kationischen Substanzen behandelt, die mindestens zwei langkettige aliphatische Reste im Molekül enthalten. In der Praxis werden für diesen Zweck besonders in Wasser dispergierbare Dialkyldimethylammoniumsalze bzw. Imidazolinderivate verwendet.

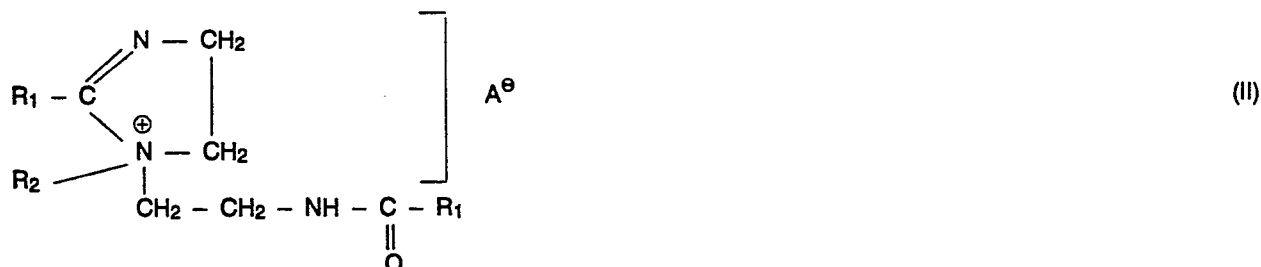
Wässrige Dispersionen dieser Rohstoffe lassen sich bis zu einer Konzentration von 10 - 15 % mit kaltem Wasser herstellen. Höher konzentrierte Formulierungen werden jedoch nach kurzer Lagerzeit dickflüssig, gelartig und lassen sich nicht ohne Gelbildung in kaltem Wasser dispergieren. An ein gutes Konzentrat von Wäscheweichspülmitteln werden daher folgende Anforderungen gestellt: Gute Kaltwasserdispergierbarkeit, kein Nachdicken der Formulierung beim Lagern, keine Trennungerscheinung der Formulierung und keine Bildung von Bodensatz.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Forderungen erfüllen kann, wenn man die oben aufgeführten quartären Ammoniumverbindungen mit bestimmten oxalkylierten Verbindungen kombiniert.

Aus der US-A Nr. 4233164 bzw. EP-A Nr. 0021476 sind bereits Wäscheweichspülmittel bekannt, die quartäre Ammoniumverbindungen, Di-polyethoxyalkylamine und Ethylenglykol-Fettsäureester enthalten. Weiterhin sind aus der GB-A Nr. 947714 solche Wäscheweichspülmittel bekannt, die neben quartären Ammoniumverbindungen noch ethoxylierte tertiäre- oder Di-amine enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind somit konzentrierte Wäscheweichspülmittel auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen, Di-polyethoxyalkylaminen und Ethylenglykol-Fettsäureestern, die bestehen aus:

a) 15 bis 25 Gew.-% einer Verbindung der Formeln:



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 22, vorzugsweise 16 - 18 Kohlenstoffatomen, R_2 Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, R^3 Methyl oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1 - 5 und ein Anion wie z. B. $(Cl)^{-}$, $(Br)^{-}$, $CH_3OSO_3^{(-)}$ oder $CH_3OPO_3^{(-)}$ bedeutet,

b) 0,05 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% eines Fettaminpolyglykoethers der Formel IV:



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 22, vorzugsweise 16 - 18 Kohlenstoffatomen, x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sein sollen, n_1 und n_2 zusammen eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 25, bedeuten und p und m sind gleichzeitig 0 oder p ist 1 und m ist 1,2 oder vorzugsweise 3,

c) 0,05 bis 35 Gew.-% einer Verbindung der Formel V:



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 35, vorzugsweise 16 - 30 Kohlenstoffatomen, x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sein sollen, n eine ganze Zahl von 1 - 20, bevorzugt 2 - 5 und m eine ganze Zahl von 0 bis 1, bevorzugt 1, bedeutet, eines Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht von 100 bis 2000, bevorzugt 400 oder deren C_1 - C_4 -Alkylether oder eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Pfropfpolymerisats mit einem Propylenoxid-Grundkörper vom Molekulargewicht 1 500 bis 2 500 und einem Gehalt an Ethylenoxid von 5 bis 30 %, bezogen auf das Propylenoxid-Polymer,

d) 3 - 20, vorzugsweise 5 - 10 Gew.-% eines C_1 - C_3 -Alkohols,

e) einer Säure in einer zur Komponente b) equimolaren Menge, und

f) Wasser und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen entsprechend dem Ausgleich zu 100 Gew.-%.

Bei den Fettaminpolyglykoethern b) und den Propylenoxid-Ethylenoxid Pfropfpolymerisaten c) handelt es sich um kommerziell verfügbare Produkte (Genamin® und Genapol® PF Marken).

Auch die oxalkylierten Fettalkohole und Fettsäuren unter c) sowie die Polyalkylenglykole und deren Ether stellen Handelsprodukte dar.

Als Komponente c) können entweder nur eine der dort aufgeführten Verbindungstypen oder aber deren Mischungen zugegen sein. Die oxalkylierten Fettalkohole und Fettsäuren der Formel V werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, die Polyalkylenglykole und die Pfropfpolymerisate vorzugsweise in Mengen von 5 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Bei der Bereitung der konzentrierten Weichspülmittel gemäss der Erfindung werden die kationischen weichmachenden Verbindungen der Formeln I bis III zweckmässig in Form ihrer konzentrierten Lösungen in niederen Alkoholen, vorzugsweise Isopropanol oder im Gemisch dieser Alkohole mit Wasser eingesetzt. Die erfindungsgemässen Wäscheweichspülmittel enthalten daher eine bestimmte Menge solcher niederen Alkohole. Als Säuren kommen in Frage, beispielsweise Essigsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, org. Säuren oder Salzsäure. Diese Säuren werden in einer Menge eingesetzt, die einem Säureequivalent pro Amingruppe in dem Fettaminpolyglykoether b) entspricht.

Darüber hinaus können die erfindungsgemässen konzentrierten Wäscheweichspülmittel noch weitere übliche Substanzen und Hilfsmittel enthalten, wie z. B. kationische oder nichtionische oberflächenaktive Substanzen, Lösungsvermittler wie z. B. p-Cumolsulfonat, Elektrolyte, Absäuerungsmittel wie z. B. Phosphorsäure, Essigsäure, H_2SO_4 , organische Komplexbildner, optische Aufhellungsmittel sowie Farb- und Duftstoffe. Sie dienen zur zusätzlichen Beeinflussung des Warengriiffs oder sonstigen Eigenschaften der zu behandelnden Textilien oder zur Viskositäteeinstellung (MgCl_2), zur pH-Regulierung oder zur Erhöhung der Kältestabilität.

Die erfindungsgemässen konzentrierten Wäscheweichspülmittel verleihen beliebigen Textilmaterialien, besonders solchen aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, Wolle, Celluloseacetat, -triacetat, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyester, Polypropylen einen angenehmen und weichen Griff. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz als Wäschenachbehandlungsmittel für Frottee und Leibwäsche. Die Herstellung dieser Wäscheweichspülmischungen erfolgt durch einfaches Vermischen oder Dispergieren der Einzelkomponenten in Wasser. Diese Wäscheweichspülmittel gemäss der Erfindung können entweder eine einzige Verbindung der Formeln I bis III enthalten oder aber sie enthalten ein Gemisch aus 2 oder mehr Verbindungen der Formeln I bis III innerhalb der angegebenen Grenzen. Liegt ein Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen der Formeln I bis III vor, so ist das Mischungsverhältnis untereinander völlig unkritisch und kann jeden beliebigen Wert annehmen.

Die Anwendung dieser Wäscheweichspülmittelkonzentrate erfolgt wie üblich, indem man sie im Anschluss an die Textilwäsche in das letzte Spülwasser gibt. Das so behandelte Textilmaterial wird dann getrocknet. Man kann diese Konzentrate aber zuvor auch verdünnen auf einen Gehalt an Wirksubstanz von 4 bis 8 %, wie es bei den handelsüblichen Wäscheweichspülmitteln der Fall ist.

Die oben beschriebenen Wäscheweichspülmittelkonzentrate weisen gute weichmachende Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich durch eine gute Stabilität aus. Die Kaltwasserdispergierbarkeit ist hervorragend. Eine Gelbildung wurde nicht beobachtet. Die Formulierungen zeigen auch in dieser konzentrierten Form eine niedrige Viskosität. Ein Nachdicken (Gelieren) nach längerer Lagerzeit tritt nicht auf.

Auch wurde eine Verbesserung des Griffeffektes festgestellt, so dass überraschenderweise die Fettaminpolyglykoether b) sowie die unter c) aufgeführten Komponenten nicht nur als Emulgator, sondern auch als Weichmachungskomponente wirken. Diese Verbindungen zeigen für sich allein keinen weichmachenden Effekt auf, da sie nicht auf das Gewebe aufziehen.

In den folgenden Beispielen sind einige erfindungsgemässe Wäscheweichspülmittel beschrieben. Prozentangaben sind in allen Fällen Gewichtsprozent. Die Herstellung dieser Wäscheweichspülmittel erfolgt in allen Fällen durch ein einfaches Verrühren in der Kälte von wässrigen Lösungen der einzelnen Komponenten.

Beispiel 1:

Ditalgfettalkyldimethylammoniumchlorid	16 %
Stearylamin + 30 EO	5 %
Stearinsäure + 2 PyO	2 %
Polyglykol 400	2 %
Isopropanol	4 %
H ₂ SO ₄ (1 mol)	5 %
MgCl ₂ 10 %-ige Lösg.	2 %
Wasser (0°dH), Parfüm, Farbstoff	ad 100 %

Beispiel 2:

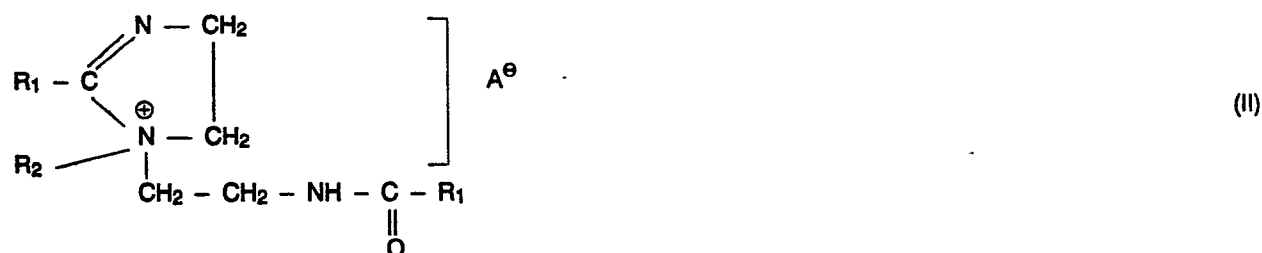
Distearyldimethylammoniumchlorid	21,5 %
Oleyloxypropylamin + 20 EO	1,5 %
Lanolinsäure + 1 EO + 1 PyO	1,5 %
Isopropanol	3,5 %
H ₂ SO ₄ (1 mol)	4 ml
MgCl ₂ 10 %-ige Lösg.	2 ml
Wasser (0°dH), Parfüm, Farbstoff	ad 100 %

Die Dispersionen der Beispiele 1 und 2 sind niedrig viskos, über einen längeren Zeitraum lagerstabil und lassen sich mit kaltem Wasser gut verdünnen.

Patentansprüche

1. Konzentrierte Wäscheweichspülmittel bestehend aus:

a) 15 bis 25 Gew.-% einer Verbindung der Formeln:





worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 22, vorzugsweise 16 - 18 Kohlenstoffatomen, R_2 Alkyl mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, R_3 Methyl oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1 - 5 und A ein Anion wie z. B. $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $CH_3OSO_3^{(-)}$ oder $CH_3OPO_3^{(-)}$ bedeutet,

b) 0,05 bis 35 Gew.-% eines Fettaminpolyglykoethers der Formel IV:



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 22, vorzugsweise 16 - 18 Kohlenstoffatomen, x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sein sollen, n_1 und n_2 zusammen eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 25, bedeuten und p und m sind gleichzeitig 0 oder p ist 1 und m ist 1, 2 oder vorzugsweise 3,

c) 0,05 bis 35 Gew.-% einer Verbindung der Formel V:



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 35, vorzugsweise 16 - 30 Kohlenstoffatomen, x und y Wasserstoff oder Methyl, wobei x und y jedoch nicht gleichzeitig Methyl sein sollen, n eine ganze Zahl von 1 - 20, bevorzugt 2 - 5 und m eine ganze Zahl von 0 bis 1, bevorzugt 1, bedeutet,

eines Polypropylenglykols mit einem Molgewicht von 100 bis 2000, bevorzugt 400 oder deren C_1 - C_4 -Alkylether oder eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Pfropfpolymerisats mit einem Polypropylenoxid-Grundkörper vom Molekulargewicht 1 500 bis 2 500 und einem Gehalt an Ethylenoxid von 5 bis 30 %, bezogen auf das Propylenoxid-Polymer,

d) 3 - 20, vorzugsweise 5 - 10 Gew.-% eines C_1 - C_3 -Alkohols,

e) einer Säure in einer zur Komponente b) equimolaren Menge, und

f) Wasser und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen entsprechend dem Ausgleich zu 100 Gew.-%.

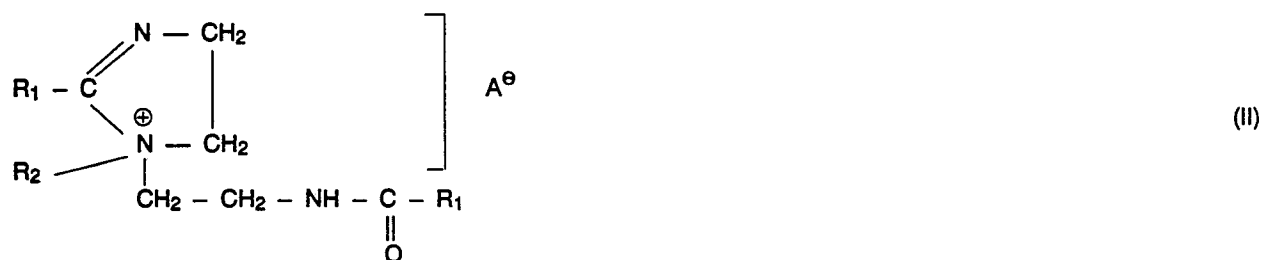
2. Konzentrierte Wäscheweichspülmittel nach Anspruch 1 enthaltend 2 bis 25 Gew.-% des Fettaminpolyglykoethers der Formel IV, 1 bis 5 Gew.-% der Verbindung der Formel V und/oder 5 bis 10 Gew.-% des unter c) aufgeführten Polyalkylenglykols oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Pfropfpolymerisate sowie 5 bis 10 Gew.-% eines C_1 - C_3 -Alkohols.

Claims

1. A concentrated fabric softener composed of

a) 15 to 25 % by weight of a compound of the formulae





wherein R_1 denotes alkyl or alkenyl having 8 - 22, preferably 16 - 18, carbon atoms, R_2 denotes alkyl having 1 - 4 carbon atoms, preferably methyl, R_3 denotes methyl or hydrogen, x denotes a number from 1 to 5 and A denotes an anion, such as, for example, $\text{Cl}^{(-)}$, $\text{Br}^{(-)}$, $\text{CH}_3\text{OSO}_3^{(-)}$ or $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^{(-)}$,

b) 0.05 to 35 % by weight of a fatty amine polyglykol ether of the formula IV



wherein R_1 denotes alkyl or alkenyl having 8 - 22, preferably 16 - 18, carbon atoms, x and y denote hydrogen or methyl, but x and y should not both be methyl, n_1 and n_2 together denote a whole number from 2 to 50, preferably 25, and p and m are both 0 or p is 1 and m is 1, 2 or, preferably, 3,

c) 0.05 to 35 % by weight of a compound of the formula V



wherein R_1 denotes alkyl or alkenyl having 8 - 35, preferably 16 - 30, carbon atoms, x and y denote hydrogen or methyl, but x and y should not both be methyl, n denotes a whole number from 1 to 20, preferably 2 to 5, and m denotes a whole number from 0 to 1, preferably 1, of a polypropylene glycol having a molecular weight from 100 to 2 000, preferably 400, or their C_1 - C_4 -alkyl ethers or of a propylene oxide/ethylene oxide graft polymers having a parent polypropylene oxide molecule of molecular weight 1 500 to 2 500 and a content of ethylene oxide of 5 to 30 relative to the propylene oxide polymer,

d) 3 - 20, preferably 5 - 10 % by weight of a C_1 - C_3 -alcohol,

e) an acid in equimolar amount to component b) and

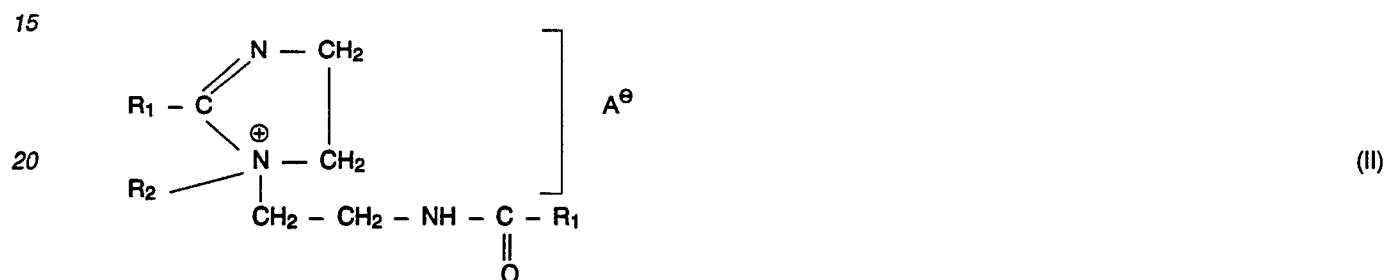
f) water and optionally other customary auxiliaries appropriate for balancing out to 100 % by weight.

2. The concentrated fabric softener as claimed in claim 1 containing 2 to 25 % by weight of the fatty amine polyglykol ether of the formula IV, 1 to 5 % by weight of the compound of the formula V and/or 5 to 10 % by weight of the polyalkylene glycol or propylene oxide/ethylene oxide graft polymer mentioned under c) and 5 to 10 % by weight of a C_1 - C_3 -alcohol.

Revendications

1. Produits concentrés pour le rinçage assouplissant du linge, produits qui sont constitués:

a) de 15 à 25 % en poids d'un composé répondant à l'une des formules suivantes:



dans lesquelles R_1 représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 18, R_2 représente un alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un méthyle, R_3 représente un méthyle ou l'hydrogène, x représente un nombre de 1 à 5 et A représente un anion, par exemple $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $CH_3OSO_3^{(-)}$ ou $CH_3OPO_3^{(-)}$

b) de 0,05 à 35 en poids d'un produit de poly-alcoxylation d'amine grasse répondant à la formule IV:



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 18, x et y représentent chacun l'hydrogène ou un méthyle mais x et y ne peuvent pas représenter chacun en même temps un méthyle, la somme $(n_1 + n_2)$ est égale à un nombre entier de 2 à 50, de préférence à 25, p et m sont égaux chacun en même temps à 0, ou p est égal à 1 et m est égal à 1, à 2 ou, mieux, à 3,

c) de 0,05 à 35 % en poids d'un composé répondant à la formule V:



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 8 à 35 atomes de carbone, de préférence de 16 à 30, x et y représentent chacun l'hydrogène ou un méthyle mais ne peuvent pas représenter chacun en même temps un méthyle, n désigne un nombre entier de 1 à 20, de préférence de 2 à 5, et m un nombre entier égal à 0 ou à 1, de préférence à 1, d'un polypropylène - glycol de masse moléculaire comprise entre 100 et 2 000, de préférence égale à 400, ou de leurs éthers alkyles à alkyles en C_1 - C_4 , ou d'un polymère greffé oxyde de propylène/oxyde d'éthylène

dont la partie fondamentale constituée par un poly- (oxyde de propylène) a une masse moléculaire de 1 500 à 2 500 et dont la teneur en oxyde d'éthylène est comprise entre 5 et 30 % par rapport au polymère d'oxyde de propylène,

d) de 3 à 20 % en poids d'un alcool en C₁-C₃, de préférence de 5 à 10 % en poids,

e) d'un acide en une quantité équimolaire par rapport à la composante b) et

f) d'eau et, éventuellement, d'autres adjuvants usuels, en des quantités formant le complément à 100 % en poids.

2. Produits concentrés pour le rinçage assouplissant du linge selon la revendication 1, produits qui contiennent de 2 à 25 % en poids du produit de polyalcoxylation d'amine grasse de formule IV, de 1 à 5 % en poids du composé de formule V et/ou de 5 à 10 % en poids du poly-alkylène-glycol ou des polymères greffés oxyde de propylène/oxyde d'éthylène qui ont été cités sous c), ainsi que de 5 à 10 en poids d'un alcool contenant de 1 à 3 atomes de carbone.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65