

⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
18.04.90

⑤① Int. Cl.⁵: **C 11 D 3/00, C 11 D 3/12,**
C 11 D 3/08, C 11 D 1/62

②① Anmeldenummer: **83109466.9**

②② Anmeldetag: **23.09.83**

⑤④ **Wäscheweichmachmittelkonzentrat.**

③⑨ Priorität: **27.11.82 DE 3243983**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.84 Patentblatt 84/25

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.02.87 Patentblatt 87/06

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch:
18.04.90 Patentblatt 90/16

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 028 432 US-A-3 095 373
FR-A-2 119 044 US-A-4 149 977

The Condensed Chemical Dictionary, 8. Aufl., S. 783
Davidsohn/Milwidsky, Synthetic Detergents, 1967, S.150;

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

⑦③ Patentinhaber: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Müller, Karl-Hans, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 17
D-6454 Bruchköbel (DE)
Erfinder: **Diehl, Manfred, Dr.**
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

Informationsblätter der Degussa: Sident 12/12s,
Sipernat 22S, Aerosil 200, Ultrasil VN2;
Schriftenreihe Pigmente, Nr. 31, Degussa 1978;
Ullmanns Encyklopädie der technischen
Chemie, Bd. 18 (1979), S. 651-652;

EP 0 111 074 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Wäscheweichmachmittelkonzentrat.

Wäscheweichmachmittel werden zur Griffverbesserung und zur Erhöhung der Weichheit von textilen Geweben der Waschflotte zugesetzt. Derartige Wäscheweichmachmittel können vorallem kationische Tetraalkylammoniumverbindungen und Imidazolinderivate sein, deren Wirksamkeit von der chemischen Beschaffenheit der Alkylgruppen abhängt.

Da die Wäscheweichmachmittel wegen dieser langen Alkylreste nicht wasserlöslich sind, kommen sie in Form einer 5—8 %igen wässrigen Dispersion in den Handel. Die grosse Verdünnung hat deutliche wirtschaftliche Nachteile. Es sind grosse, unhandliche und teure Gebinde erforderlich und vor allem wird sehr viel Wasser transportiert. Ferner würde eine denkbare automatische Dosierung in einer Haushaltswaschmaschine durch das große Volumen der erforderlichen Tanks erschwert.

Aus der US—A— 3095373 sind Wäscheweichmacherkompositionen in Form frei fließender Pulver bekannt, die aus zwei verschiedenen Wäscheweichmachmitteln und zu mindestens 30 Gew.% aus einer fein verteilten, hochporösen siliciumhaltigen Zusammensetzung, die einen pH zwischen schwach alkalisch und leicht sauer hat, besteht. Als Beispiele für solche Zusammensetzungen sind genannt: Silicagel, Diatomeenerde, Fullererde, Bentonit, fein verteilte Kieselsäure, synthetisches Calciumsilicat und Gemische derselben.

Es ist bekannt, Wäscheweichmachmittelkonzentrate die ebenfalls Dispersionen sind und einen Gehalt an Wäscheweichmachmittel von 15 bis 30-% aufweisen, zu verwenden.

Diese bekannten Wäscheweichmachmittelkonzentrate weisen jedoch mit zunehmender Konzentration eine exponentiell steigende Viskosität auf (Tenside Detergents 18 (1981) 5 S.243—246).

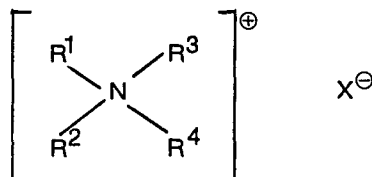
Gegenstand der Erfindung ist ein Wäscheweichmachmittelkonzentrat in Form eines rieselfähigen Pulvers, welches aus einer Mischung von einem oder mehreren Wäscheweichmachmitteln, synthetischer gefällter und sprühgetrockneter Kieselsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren Lösungsvermittlern besteht.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Wäscheweichmachmittelkonzentrat allein aus dem Wäscheweichmachmittel und bis zu 50 Gew.-% synthetischer gefällter und sprühgetrockneter Kieselsäure bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Wäscheweichmachmittelkonzentrat 30 bis 35 Gew.-% synthetischer gefällter und sprühgetrockneter Kieselsäure enthalten. Der Aktivsubstanzgehalt beträgt dann bis zu 70%.

Die Kieselsäure kann sowohl vermahlen als auch nicht vermahlen sein.

Die in dem erfindungsgemäßen Wäscheweichmachmittelkonzentrat vorhandenen kationischen Wäscheweichmachmittel sind handelsübliche bekannte Produkte. Es handelt sich vorzugsweise um kationische stickstoffhaltige Verbindungen, wie quaternäre Ammoniumverbindungen und Aminsalze, die ein oder zwei wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweisende gradkettige organische Reste besitzen, von denen vorteilhaft wenigstens ein Rest 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält. Bevorzugt sind in dem erfindungsgemäßen Mittel als Wäscheweichmacher quartäre Ammoniumverbindungen der folgenden Formel vorhanden:



worin R¹ für einen langkettigen aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Fettsäure-estergruppe, R² für einen langkettigen aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl-, Aryloxy-, Alkoxy- oder Aralkylrest mit 6 bis 28 Kohlenstoffatomen oder ein Fettsäureestergruppe, R³ und R⁴ für Alkyl- oder Hydroxyalkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Hydroxypolyalkoxyalkylreste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen und X ein ein wasserlösliches Salz bildendes Anion, wie beispielsweise ein Halogenid (Chlorid, Bromid, Jodid), Sulfat, Methosulfat, Acetat, Hydroxid-Anion oder eine ähnliche anorganische löslichmachende ein- oder zweibasische Gruppe bedeutet. Es kann sich bei dem Stickstoff um einen Ringstickstoff handeln, und die Reste R² und R³ können durch einen aus 4 bis 5 Kohlenstoffatomen gebildeten Ring ersetzt sein. Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit solchen Verbindungen der angegebenen Formel, in denen die Reste R¹, R², R³ und R⁴ je gradkettige aliphatische Reste, wie beispielsweise Alkylreste, sind. Beispiele für im erfindungsgemäßen Wäscheweichmachmittel gut brauchbare quartäre Ammoniumverbindungen als Wäscheweichmacher sind: hydriertes Di-tallöldimethylammoniumchlorid; ethoxyliertes Distearyl-dimethylammoniumchlorid; Dimethyldistearylammoniumchlorid; Trimethylstearyl-ammoniumbromid; Cetyltrimethyl-ammoniumchlorid; Dicocodimethyl-ammoniumchlorid; Cetylpyridiniumchlorid; Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid mit höherer Alkylgruppe; Diisobutylphenoxyethyl-dimethylbenzyl-

EP 0 111 074 B2

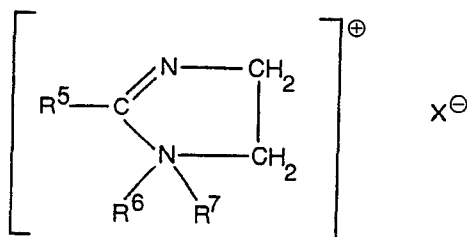
ammoniumchlorid; Laurylisochinoliniumbromid; Distearyl-dimethyl-ammoniumbromid; Distearyl-dimethyl-ammoniummethosulfat; Dimethyl-diacachidyl-behenyl-ammoniumchlorid; Di(soja)-dimethyl-ammoniumchlorid; Stearyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid.

Als Wäscheweichmacher sind auch Verbindungen der Formel:

5

10

15



brauchbar, worin R⁵ für einen langkettigen aliphatischen Rest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁶ für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R⁷ für einen Alkylamidoalkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Beispiele dafür sind 2-Heptadecyl-1-methyl-1-[(2-stearyl-amido)-ethyl]imidazolinmethylsulfat und 2-Heptadecyl-1-hydroxyethylimidazolinchlorid.

Beispiele für Amine, die in Form ihrer wasserlöslichen Salze im erfindungsgemäßen Wäscheweichmachmittel verwendet werden können sind primäres Tallölammin, primäres Cocoamin, primäres hydriertes Tallölammin, Tallöl-1,3-propylendiamin, Olyl-1,3-propylendiamin und Coco-1,3-propylendiamin. Die besonders gut brauchbaren wasserlöslichen Salze der zuvor aufgeführten Amine sind beispielsweise das Sulfat, das Hydrogensulfat und das Chlorid. Die Benennung "Coco" steht für Fettsäuregruppen, die in den Fettsäuren des Kokosnußöls vorhanden sind. Solche Säuren enthalten 8 bis 18 Kohlenstoffatome je Molekül; es überwiegen dabei die Säuren mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Die erfindungsgemäßen Wäscheweichmachmittelkonzentrate können bis zu insgesamt 35 Gew.-% eines Lösungsvermittlers und Wasser, bezogen auf die Menge an Wäscheweichmachmittel, enthalten.

Als Lösungsvermittler können eingesetzt werden: Isopropanol, Ethanol, Glykol, Benzolsulfonate, Toluolsulfonate, Xylolsulfonate oder Netzmittel, wie z.B. nichtionische Tenside, wie Nonylphenol-ethoxylate, Fettalkoholethoxylate u.a.

Das erfindungsgemäße Wäscheweichmachmittelkonzentrat ist ein leicht rieselfähiges Pulver. Es ist lagerfähig und beansprucht auf Grund seiner pulverförmigen Beschaffenheit nur einen geringen Verpackungsraum. Es läßt sich leicht dosieren und kann gegebenenfalls mit Waschmittel kombiniert werden.

40

Beispiele

1. Das Wäscheweichmachmittel REWOQUAT® CR 3099 (100%) (=Difettsäureesterdimethyl-ammoniummethosulfat) wird auf 60°C erhitzt und mit 31 Gew.-% Sipernat 22 S vermischt. Das erhaltene Wäscheweichmachmittelkonzentrat ist ein rieselfähiges Pulver.

2. Die 75 %ige Wäscheweichmachmitteldispersion REWOQUAT® W 7500 (75%) (=quarternäre Imidazoliniumdialkylverbindung 75% mit 25% Isopropanol) wird mit 34 Gew.-% Sipernat 22 vermischt. Das erhaltene Wäscheweichmachmittelkonzentrat ist ein rieselfähiges Pulver.

3. Die 75 %ige Wäscheweichmachmitteldispersion REWOQUAT® W 7500 H wird zuerst aufgeschmolzen und dann mit 35% Sipernat 50 vermischt.

Das erhaltene Wäscheweichmachmittelkonzentrat ist ein rieselfähiges Pulver.

4. Die 75 % Wäscheweichmachmitteldispersion Präpagen WK(=Distearyl-dimethylammoniumchlorid) wird mit 32% Sipernat 50 S vermischt.

Das erhaltene Wäscheweichmachmittelkonzentrat ist ein rieselfähiges Pulver.

Die verwendete Kieselsäure Sipernat 22 ist ein gefällte und sprühgetrocknete Kieselsäure. Sie weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

	Oberfläche nach BET	m ² /g	190
60	Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	18
	Stampfdichte nach DIN 53 194	g/l	270
65	Trocknungsverlust nach DIN 55 921 (2 h bei 105°C)	%	6

EP 0 111 074 B2

	Glühverlust nach DIN 55 921 bezogen auf die 2 h bei 105°C getrocknete Substanz (2 h bei 1000°C) %		5
5	pH-Wert nach DIN 53 200 (in 5 %iger wässriger Dispersion)		6,3
	SiO ₂ (bezogen auf die 2 h die 1000°C geglühte Substanz	%	98
10	Al ₂ O ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz)	%	0,2
	Na ₂ O (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	1
15	Fe ₂ O ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	0,03
	CaO (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	—
20	SO ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	0,8
25	Cl ⁻ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	—
	Siebrückstand nach DIN 53 580 (nach Mocker, 45 µm	%	0,5
30			

Die verwendete Kieselsäure Sipernat 22 S ist eine sprühgetrocknete und vermahlene Fällungs-
kieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

35	Oberfläche nach BET	m ² /g	190
	Mittlere Größe der Primärteilchen	nm	18
	Stampfdichte nach DIN 53 194	g/l	120
40	Trocknungsverlust nach DIN 55 921 (2 h bei 105°C)	%	6
	Glühverlust nach DIN 55 921 bezogen auf die 2 h bei 105°C getrocknete Substanz (2 h bei 1000°C) %		5
45	pH-Wert nach DIN 53 200 (in 5 %iger wässriger Dispersion)		6,3
	SiO ₂ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	98
50	Al ₂ O ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz)	%	0,2
	Na ₂ O (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	1
55	Fe ₂ O ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	0,03
60	CaO (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	—
	SO ₃ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz	%	0,8
65			

EP 0 111 074 B2

	Cl ⁻ (bezogen auf die 2 h bei 1000°C geglühte Substanz)	%	—
5	Siebrückstand nach DIN 53 580 (nach Mocker, 45 µm)	%	0,2

Die eingesetzten Kieselsäuren Sipernat 50 und 50 S sind sprühgetrocknete Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Daten:

			Sipernat 50	Sipernat 50 S
15	Oberfläche nach BET	m ² /g	450	450
	Stampfdichte ¹⁾	g/l	200	100*
	Trocknungsverlust ²⁾ (2 bei 105°C)	%	6	6
20	Glühverlust ²⁾⁵⁾ (2 h bei 1000°C)	%	5	5
	pH-Wert ³⁾ (in 5%iger wässriger Dispersion)		7	7
25	SiO ₂ -Gehalt ⁶⁾	%	99	99
	Al ₂ O ₃ -Gehalt ⁶⁾	%	0,2	0,2
	Na ₂ O-Gehalt ⁶⁾	%	0,3	0,3
30	Fe ₂ O ₃ -Gehalt ⁶⁾	%	0,03	0,03
	SO ₃ -Gehalt ⁶⁾	%	0,4	0,4
35	Siebrückstand ⁴⁾ (nach Moker 45 µm)	%	0,5	0,1
	Dibutylphthalat-Aufnahme	%	330	330

¹⁾ nach DIN 53 194

²⁾ nach DIN 55 921

³⁾ nach DIN 53 200

⁴⁾ nach DIN 53 580

⁵⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 105°C getrocknete Substanz

⁶⁾ bezogen auf die 2 Stunden bei 1000°C geglühte Substanz

* unverdichtete Ware

Patentansprüche

1. Wäscheweichmachmittelkonzentrat in Form eines rieselfähigen Pulvers, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Mischung von einem oder mehreren Wäscheweichmachmitteln, synthetischer, gefällter und sprühgetrockneter Kieselsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren Lösungsvermittlern besteht.

2. Wäscheweichmachmittelkonzentrat nach Anspruch 1, bestehend aus einem oder mehreren Wäscheweichmachmitteln und bis zu 50 Gew.-% synthetischer, gefällter und sprühgetrockneter Kieselsäure.

Revendications

1. Concentré d'agent sous la forme d'une poudre fluide assouplissant pour le linge, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un mélange d'un ou plusieurs agents assouplissants pour le linge, d'acide silicique synthétique précipité et séché par atomisation, et éventuellement, d'un ou plusieurs agents solubilisants.

2. Concentré d'agent assouplissant pour le linge suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un ou plusieurs agents assouplissants pour le linge proprement dits et d'une proportion pouvant aller jusqu'à 50% en poids d'acide silicique synthétique, précipité et séché par atomisation.

EP 0 111 074 B2

Claims

1. A fabric softener concentrate in the form of a freely flowing powder, characterised in that it is
5 composed of a mixture of one or more fabric softeners, synthetic, precipitated and spray-dried silica and optionally one or more stabilizers.

2. A fabric softener concentrate according to claim 1, composed of one or more fabric softeners and up to 50% by weight of synthetic, precipitated and spray-dried silica.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65