

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 230 910 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
15.01.1997 Patentblatt 1997/03

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 233/34**, C07C 233/35,
C07C 233/00, D06M 13/405

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
31.07.1991 Patentblatt 1991/31

(21) Anmeldenummer: **87100427.1**

(22) Anmeldetag: **15.01.1987**

(54) Textilbehandlungsmittel

Means for treating textiles

Moyen pour le traitement de matières textiles

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

(30) Priorität: **23.01.1986 DE 3601856**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.1987 Patentblatt 1987/32

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Veitenhansl, Rudolf, Dr.**
D-5657 Haan (DE)
• **Fröschke, Wolfgang**
D-5600 Wuppertal 11 (DE)
• **Waltenberger, Peter**
D-5461 Hollig (DE)

• **Uphues, Günter**
D-4019 Monheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 038 862 EP-A- 0 188 242
CH-A- 0 325 734 DE-A- 1 769 531
DE-A- 1 949 068 DE-A- 2 447 410
DE-A- 2 539 335 DE-A- 2 722 079
DE-A- 3 137 044 US-A- 2 025 042
US-A- 3 454 494

• **Fette, Seifen, Anstrichmittel, 73, 1971, S. 175-177, "Neue Erkenntnisse über Imidazoline und davon abgeleitete Amphotenside"**
• **JAOCS, Bd. 67, Nr. 12, Dezember 1990, S. 993-995, M. M. WATTS, "Surfactants & Detergents. Imidazoline hydrolysis in alkaline and acidic media - a review"**

EP 0 230 910 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft sich nicht verfärbende Textilbehandlungsmittel auf der Basis von Kondensationsprodukten aus Carbonsäuren oder Carbonsäure-Derivaten mit Polyaminen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Unter Textilbehandlungsmitteln werden im Rahmen dieser Erfindung Erzeugnisse verstanden, die in Mitteln zur Veredelung von Fasern, Garnen, Gewirken, Geweben oder Nonwovens, in Waschmitteln und in Nachbehandlungsmitteln von gewaschenen Textilien eingesetzt werden können.

Für die Behandlung von Textilfasern, -garnen oder -gewirken, gewebe oder Nonwovens wird eine Vielzahl von Verbindungen oder Stoffgemischen vorgeschlagen, die den damit behandelten Textilien besonders wertvolle Eigenschaften verleihen oder die Bestandteile von Mitteln zur besonders wirksamen Textilpflege sind. Je nach Art der angewendeten Wirkstoffe können dabei die Verarbeitungseigenschaften, die Trageigenschaften der Textilien wie auch deren Pflege verbessert werden. Die US-Patentschrift 2,340,881 beschreibt beispielsweise Kondensationsprodukte, hergestellt aus einem Hydroxyalkylpolyamin und einem Fettsäureglycerid. Diese Kondensationsprodukte verbessern die Gleitfähigkeit und die Weichheit der damit behandelten Textilien. Nach der Lehre dieser Patentschrift werden die Kondensationsprodukte in Form ihrer wäßrigen Dispersionen angewendet. Die US-Patentschrift 3,454,494 betrifft Säuresalze von Fettsäurekondensationsprodukten mit einem Zusatz an dispergierend wirkenden Polyoxyalkylenverbindungen. Die deutsche Patentschrift 19 22 046 beschreibt Waschmittel mit einem Gehalt an Fettsäurekondensationsprodukten, die von ihrer Herstellung her dispergierend wirkende Fettsäureteilglyceride enthalten und teilweise als Salze vorliegen; in der deutschen Patentschrift 19 22 047 werden diese Fettsäurekondensationsprodukte auch als Textilweichmacher für insbesondere flüssige Wäschbehandlungsmittel beschrieben. Diese und ähnliche Textilbehandlungsmittel werden beispielsweise auf Fasern, Garne, Gewirke, Gewebe oder Nonwovens, meist aus wäßriger Dispersion, appliziert, wobei die genannten Substrate sowohl aus natürlichen Fasern, aus synthetischen Fasern als auch aus Gemischen dieser Materialien bestehen können. Der Applikation schließt sich meist eine Hitzebehandlung an, die der Trocknung beziehungsweise der Fixierung dient. So behandelte Textilprodukte haben gegenüber unbehandelten Produkten den Vorteil einer verbesserten Verarbeitbarkeit und/oder erhöhten Pflege- oder Tragekomfort. Die Hitzebehandlung führt aber in vielen Fällen zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Verfärbung der behandelten Textilprodukte. Es wurde nun gefunden, daß man die Verfärbungsneigung senken kann durch Textilbehandlungsmittel, herstellbar durch Umsetzung von

a) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 10 bis 22

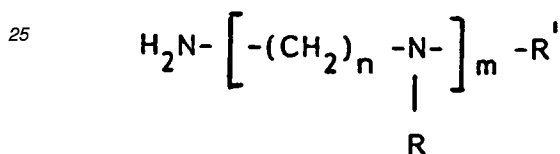
Kohlenstoffatomen oder deren Amide bildenden Derivaten mit

b) Polyaminen

und anschließender Neutralisation nicht-umgesetzter Aminogruppen mit anorganischen Säuren, gekennzeichnet durch Neutralisation mit phosphoriger Säure.

Unter den Amide bildenden Derivaten von aliphatischen Monocarbonsäuren sind die sich von natürlichen oder synthetischen gesättigten bzw. einfach- oder mehrfach-ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Fettsäuren oder Fettsäuregemischen ableitenden Ester mit niederen Alkanolen wie beispielsweise Methanol oder Ethanol, die Fettsäureglyceride und die Fettsäurehalogenide zu verstehen. Beispielsweise sind dies die von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure oder Rübölfettsäure abgeleiteten Derivate. Die hieraus durch Umsetzung mit Polyaminen herstellbaren Reaktionsprodukte werden im folgenden Fettsäurekondensationsprodukte oder Kondensationsprodukte genannt.

Geeignete Polyamine entsprechen der Formel



in dieser Formel bedeuten R = Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxyethyl, R' = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl oder $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NHR}$, n bedeutet eine ganze Zahl zwischen 2 und 4, m bedeutet eine ganze Zahl zwischen 1 und 4. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Dimethylaminopropylamin, Propylen-diamin, Di(trimethylen)triamin und insbesondere Ami-noethylethanolamin.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Textilbehandlungsmittel. Bei diesem Verfahren erhitzt man a) aliphatische Monocarbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder deren Amide bildende Derivate mit b) Polyaminen unter Destillatabscheidung und neutralisiert das Kondensationsprodukt mit phosphoriger Säure. Das molare Verhältnis von Carbonsäure beziehungsweise Carbonsäurederivat zu Polyamin wird so gewählt, daß ein Überschuß an Aminogruppen vorliegt. Je nach verwendetem Polyamin liegt das Molverhältnis von Carbonsäure zu Polyamin im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1. Die zur Neutralisation unter Salzbildung verwendete Säure wird, bezogen auf nichtumgesetzte Aminogruppen, in stöchiometrischer Menge oder in einem bis zu etwa 30 %igen Unter- oder Überschuß eingesetzt d.h. man setzt pro Amin-Äquivalent 0,7 bis 1,3 beziehungsweise 1,0 bis 1,3 Säureäquivalente ein. Die Neutralisation kann man in der Schmelze des Kondensations-

produktes oder vorzugsweise in mit Wasser verdünnter Säure unter gleichzeitiger Dispergierung und Verdünnung auf versandfertige oder gebrauchsfertige Konzentration vornehmen.

In vielen Fällen läßt sich die Dispergierung durch Zusatz eines Dispersionsbeschleunigers erleichtern. Geeignete Dispersionsbeschleuniger sind beispielsweise Monosaccharide vom Typ der Aldosen und Ketosen beziehungsweise deren Hydrierungsprodukte, wasserlösliche synthetische oder natürliche Polymere, Alkoholalkoxylate, Fettsäurepartialglyceride und/oder mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Die Dispersionsbeschleuniger können 0,5 bis 70 Gewichtsprozent des Textilbehandlungsmittels ausmachen.

Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes ist das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre und/oder der Zusatz eines Reduktionsmittels zweckmäßig, wenn Wert auf hellfarbige Kondensationsprodukte gelegt wird. Als Reduktionsmittel hat sich unterphosphorige Säure in geringen Mengen bewährt.

Die erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmittel lassen sich in wäßriger Dispersion leicht, beispielsweise durch die textiltechnisch üblichen Methoden, wie Auszieh-, Tauchschleuder-, Foulard- oder Sprühverfahren applizieren. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmittel zur Veredlung von Fasern, Garnen, Gewirken, Kardenbändern, Kammzügen, Geweben oder Nonwovens ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmittel in Waschmitteln bewirken diese eine verbesserte Reinigungswirkung und/oder eine Weichmachung der damit gewaschenen Wäsche. Die erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmittel können schließlich auch als Bestandteile von Nachbehandlungsmitteln für gewaschene Textilien verwendet werden, wodurch die Textilien weich und antistatisch werden. Die Nachbehandlung der gewaschenen Textilien kann üblicherweise im letzten Spülbad aber auch während des Trocknens in einem automatischen Wäschetrockner erfolgen, wobei man entweder die Wäsche während des Trocknens mit einer Dispersion des Mittels besprüht oder indem man das Mittel, aufgetragen auf ein Substrat, beispielsweise ein flexibles, textiles Flächengebilde, anwendet. Je nach der Art der Textilbehandlung können die erfindungsgemäßen Erzeugnisse unterschiedlich zusammengesetzt sein, d. h. die Fettsäurekondensationsprodukte können einen mehr oder weniger großen Fettsäureanteil, bzw. einen Fettsäureanteil mit unterschiedlich langen Fettsäureresten enthalten. Für die Behandlung von Fasern und Garnen sowie für die Nachbehandlung von gewaschenen Textilien haben sich besonders diejenigen erfindungsgemäßen Erzeugnisse bewährt, die einen Anteil von 0,7 bis 1 Fettsäurerest, der vorzugsweise gesättigt ist, mit im wesentlichen 16 bis 22 Kohlenstoffatomen auf eine funktionale Gruppe des Polyamins, also Amino- oder Hydroxylgruppe, aufweisen. Die erfindungsgemäßen Nachbehandlungsmittel eignen sich auch ausge-

zeichnet zur Herstellung von wäßrigen Textilweichmacher-Konzentraten, die statt der üblichen Wirkstoffkonzentration von ca. 5 Gew.-% eine Wirkstoffkonzentration von 10 bis etwa 50 Gew.-% aufweisen. Für die Verwendung in Waschmitteln werden vorzugsweise solche Erzeugnisse ausgewählt, die Kondensationsprodukte aus kürzeren Fettsäureresten, d. h. mit im wesentlichen 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem Anteil von 0,3 bis 1, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 Fettsäurereste pro funktionale Gruppe des Polyamins aufweisen. Besonders gute Ergebnisse erhält man mit Umsetzungsprodukten dieser Art, die sich von Kokosfettsäure und Dimethylaminopropylamin ableiten.

Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Textilien neigen auch dann deutlich weniger zum Vergilben als mit konventionellen Mitteln behandelte Textilien, wenn zum Trocknen oder Fixieren hohe Temperaturen, beispielsweise bis zu 200 ° C angewendet werden.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Aus 839 kg Stearin (Jodzahl 1) und 217 kg Aminoethylethanolamin wurde unter Zusatz von 1 kg 50 gewichtsprozentiger unterphosphoriger Säure als Oxydationsschutzmittel unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen bis 200 ° C unter Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt (Säurezahl unter 2, Schmelzbereich 62 -65 ° C) hergestellt und nach Abkühlen in ein Gemisch aus 2856 kg Wasser und 144 kg 60 gewichtsprozentige Essigsäure bei 50 ° C eingerührt. Man erhielt eine gelblich-weiße Dispersion (Vergleichsprodukt 1).

Vergleichsbeispiel 2

1950 kg gehärteter Rindertalg wurden bei 95 ° C aufgeschmolzen; man ließ hierzu langsam 240 kg Aminoethylethanolamin zulaufen, rührte 4 Stunden lang bei 105 ° C nach, fügte dann 200 kg Polyethylenglykoldistearatzu, pumpte 550 kg 60-gewichtsprozentige Essigsäure, vermischt mit 8600 kg Wasser, in den Reaktionsbehälter und fügte nach Abkühlen auf 65 ° C 10 kg Duftstoff zu (Vergleichsprodukt 2).

Vergleichsbeispiel 3

Aus 10,65 kg gehärtetem Rindertalg, 1,3 kg Aminoethylethanolamin, 0,65 kg Glykolsäure, 70 gewichtsprozentig, 7,5 kg Talgalkohol + 14 Mol Ethylenoxid, 80 kg Wasser wurde Vergleichsprodukt 3 in analoger Weise wie in Vergleichsbeispiel 2 hergestellt.

Vergleichsbeispiel 4

Vergleichsprodukt 4 erhielt man aus 2275 kg gehärtetem Rindertalg, 416 kg Aminoethylethanolamin, 440

kg 60 gewichtsprozentige Essigsäure und 9880 kg Wasser.

Beispiele I bis IV

Erfindungsgemäße Produkte erhielt man, indem man Produkte herstellte, wie zuvor beschrieben, wobei aber die Essigsäure beziehungsweise die Glykolsäure durch eine äquivalente Menge phosphorige Säure ersetzt wurde. Die so erhaltenen Produkte werden mit Weichmacher I, II, III und IV bezeichnet.

Mit den erfindungsgemäßen Produkten I bis IV und den Vergleichsprodukten 1 bis 4 wurden Stoffmuster (Baumwolle/Polyester-Webware als Mischgewebe) im Foulard-Verfahren in Form einer Dispersion, die 10 g Produkt pro Liter Dispersion enthält, behandelt. Anschließend erfolgte eine Hitzebehandlung (120 ° C beziehungsweise 180 ° C, 2 Minuten) der Stoffmuster in einem Benz-Laborspannrahmen. Auf der Basis von farbmétrischen Messungen erfolgte eine Berechnung der Farbabstände zwischen den bei 120 ° C und bei 180 ° C behandelten Muster. Größere Zahlenwerte bedeuten stärkere Verfärbung.

Beispiel V

Verfährt man wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben und führt die Neutralisation statt mit Essigsäure mit 66,4 kg phosphoriger Säure durch, erhält man eine Schmelze, die nach dem Versprühen aus der Schmelze in einem Sprühturm in einem hellfarbigen Pulver resultierte. Auch die damit behandelten Gewebe zeigten keinerlei Vergilbung; die in gleicher Weise versprühte Schmelze nach Vergleichsbeispiel 2 resultierte dagegen in stark gebräunten Pulvern und war somit ungeeignet zur Behandlung von Textilien.

Tabelle

Produkt-Nr.	Vergleichsprodukt	erfindungsgem. Produkt
1	2,37	
I		1,90
2	1,51	
II		1,02
3	1,89	
III		1,44
4	3,86	
IV		1,57

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, verfärben sich die mit den Textilbehandlungsmitteln des Standes der Technik (1 bis 4) behandelten Textilien stärker als

die mit den erfindungsgemäßen Textilbehandlungsmitteln (I bis IV) behandelten Textilien. Die Unterschiede sind so deutlich, daß sie auch ohne Meßgeräte durch visuelle Betrachtung feststellbar sind.

Patentansprüche

1. Textilbehandlungsmittel, herstellbar durch Umsetzung von
 - a) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder deren Amide bildenden Derivaten mit
 - b) Polyaminen
 und anschließender Neutralisation nicht-umgesetzter Aminogruppen mit anorganischen Säuren, gekennzeichnet durch Neutralisation mit phosphoriger Säure.
2. Verfahren zur Herstellung von Textilbehandlungsmitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation mit einer - bezogen auf die Äquivalente an nichtumgesetzten Aminogruppen - 1,0- bis 1,3-fachen Menge Säure vornimmt.
3. Verfahren zur Herstellung von Textilbehandlungsmitteln nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Dispersionsbeschleuniger.
4. Verwendung von Textilbehandlungsmitteln nach Anspruch 1, zur Veredlung von Fasern, Garnen, Gewirken, Geweben oder Nonwovens.
5. Verwendung von Textilbehandlungsmitteln nach Anspruch 1 beim Waschen von Textilien.
6. Verwendung von Textilbehandlungsmitteln nach Anspruch 1 zur Nachbehandlung gewaschener Wäsche.

Claims

1. Fabric treatment agents, obtainable by the reaction of
 - a) aliphatic monocarboxylic acids having 10 to 22 carbon atoms or the amide-forming derivatives thereof with
 - b) polyamines
 and subsequent neutralisation of unreacted amino groups using inorganic acids, characterised by neutralisation using phosphorous acid.
2. A process for producing the fabric treatment agents according to claim 1, characterised in that the neutralisation is carried out using 1.0 to 1.3 times the quantity of acid, referred to the equivalents of unreacted amino groups.

3. The process for producing the fabric treatment agents according to claim 2, characterised by an addition of dispersion accelerators.
4. The use of the fabric treatment agents according to claim 1 for finishing fibres, yarns, knitted fabrics, woven fabrics or nonwoven fabrics. 5
5. The use of the fabric treatment agents according to claim 1 in the washing of fabrics. 10
6. The use of the fabric treatment agents according to claim 1 for the aftertreatment of washed fabrics.

Revendications

15

1. Agents pour le traitement des textiles obtenables par mise en réaction
 - a) d'acides monocarboxyliques aliphatiques comportant 10 à 12 atomes de carbone ou de leurs dérivés formant des amides avec 20
 - b) des polyamines
 suivie de la neutralisation des groupes amino non entrés en réaction par des acides inorganiques, caractérisés par la neutralisation par de l'acide phosphoreux. 25
2. Procédé de fabrication d'agents pour le traitement des textiles selon la revendication 1, caractérisé en ce que la neutralisation est opérée avec une quantité d'acide égale à 1,0 à 1,3 fois la quantité équivalente des groupements amino non entrés en réaction. 30
3. Procédé de fabrication d'agents pour le traitement des textiles selon la revendication 2, caractérisé par l'adjonction d'accélérateurs de dispersion. 35
4. Mise en oeuvre d'agents pour le traitement des matières textiles, selon la revendication 1, pour l'apprêt des fibres, fils, tricots, tissus ou non-tissés. 40
5. Mise en oeuvre d'agents pour le traitement des matières textiles, selon la revendication 1, pour le lavage des textiles. 45
6. Mise en oeuvre d'agents pour le traitement des matières textiles, selon la revendication 1, pour le posttraitement du linge lavé. 50

55