

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87105084.5**

51 Int. Cl.³: **C 11 D 1/62**
C 11 D 3/20

22 Anmeldetag: **06.04.87**

30 Priorität: **14.04.86 DE 3612479**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

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

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

72 Erfinder: **Nüsslein, Hans, Dr.**
Ludwig-Wolker-Strasse 25
D-4018 Langenfeld(DE)

72 Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr.**
Schubertweg 1
D-5657 Haan(DE)

72 Erfinder: **Völkel, Theodor**
Sudetenstrasse 36
D-4000 Düsseldorf(DE)

54 **Wässriges konzentriertes Textilweichmachungsmittel.**

57 **Wäßrige Wäschenachbehandlungsmittel auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen mit zwei 2-Acyl-oxyalkylgruppen, deren Acylgruppen sich von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren ableiten und mit einem Gehalt an Carbonsäureestern stellen auch in konzentrierter Form stabile Systeme mit guter Weichmachungswirkung dar.**

Henkel KCaA
30.07.1986
Dr.Ms/Br

P a t e n t a n m e l d u n g

D 7450 EP

"Wäßriges konzentriertes Textilweichmachungsmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges konzentriertes Textilweichmachungsmittel mit besonders guter Verteilbarkeit in Wasser und besonders guter Saugfähigkeit der damit behandelten Textilien.

Wäßrige Textilweichmachungsmittel, die zur Nachbehandlung frisch gewaschener Wäsche in der Regel dem letzten Spülbad des Waschprozesses in einer automatischen Waschmaschine zugegeben werden, enthalten etwa 3 bis etwa 6 % textilweichmachende Wirkstoffe. Hierbei handelt es sich meist um weitgehend wasserunlösliche quartäre Ammoniumverbindungen mit 2 langen Resten im Molekül. Zu den wirksamsten Verbindungen dieses Typs gehört das in großem Umfang eingesetzte Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid. In jüngster Zeit sind außer diesen Textilweichmachungsmitteln mit einem verhältnismäßig niedrigen Wirkstoffgehalt auch sogenannte Konzentrate bekannt geworden, die den Vorteil haben, eine größere Wirkstoffmenge im gleichen Volumen aufzuweisen. Derartige Weichspülerkonzentrate enthalten etwa 10 bis 15 % textilweichmachende Wirkstoffe. Besonders hoch konzentrierte Textilweichmacher enthalten sogar etwa 50 Gewichtsprozent an textilweichmachenden Wirkstoffen. Beispiele für derart hochkonzentrierte wäßrige Textilweichmachungsmittel sind die Produkte der DE-OS 33 14 677. Beim Gebrauch werden die Konzentrate entweder auf die übliche Wirkstoffkonzentration von ca. 3 bis ca. 6 % mit Wasser verdünnt, oder es werden entsprechend geringere Mengen der konzentrierten Textilweichmachungsmittel dem letzten

. . .

Spülwasser zugesetzt. Sowohl beim Verdünnen der Textilweichmacherkonzentrate als auch beim Einspülen der Konzentrate in das Spülwasser werden an die Verteilbarkeit der Konzentrate im Wasser hohe Ansprüche gestellt. Zur Verbesserung der Verteilbarkeit in Wasser enthalten daher die Textilweichmacherkonzentrate Emulgatoren beziehungsweise Dispergatoren beziehungsweise Hilfsmittel und Viskositätsregulatoren, die unterschiedlichsten Stoffklassen angehören. Im allgemeinen tragen diese Emulgatoren beziehungsweise Dispergatoren beziehungsweise Hilfsstoffe ihrerseits nicht zur Weichmachung der Textilien bei und sind daher als Ballaststoffe anzusehen. Es ist daher immer wieder versucht worden, mit einem Minimum an derartigen nichtweichmachenden Hilfsmitteln in Weichspülmitteln auszukommen ohne daß dabei die Wasserverteilbarkeit und die Saugfähigkeit behandelter Textilien verschlechtert wird.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß in bestimmter Weise zusammengesetzte Weichmachungsmittel, die nahezu oder vollständig frei sind von nichttextilweichmachenden Hilfsmitteln, bei ausgezeichneter weichmachender Wirkung besonders gute Verteilbarkeit in Wasser und hervorragende Saugfähigkeit gewährleisten. Diese gute Verteilbarkeit wirkt sich nicht nur bei der Anwendung der Weichmachungsmittel im Wasch- beziehungsweise Nachbehandlungsprozeß aus, sondern es wird auch eine besonders einfache Herstellung damit gewährleistet. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein flüssiges, wäßriges, konzentriertes Wäschenachbehandlungsmittel mit einem Gehalt an quartären Ammonium-Verbindungen mit zwei 2-Acyloxyalkylgruppen, deren Acylgruppen sich von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel

- a) 1 - 15 Gewichtsprozent quartäre Ammoniumverbindung
- b) 0,5 - 5 Gewichtsprozent eines Carbonsäureesters

. . .

sowie gegebenenfalls weitere in Wäschennachbehandlungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei das Verhältnis von a) zu b) im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt.

Die Acylgruppen der quartären Ammoniumverbindung leiten sich von aliphatischen, gesättigten, ein- oder mehrfach-ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Mono-Carbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Talgfettsäure, Olein, Kokosöl oder vor allem Rüböl ab. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die beispielsweise aus der DE-OS 16 19 058, der DE-OS 19 35 499, der DE-AS 24 30 140 und insbesondere der DE-OS 17 94 068 bekannten Verbindungen vom Typ Dimethyl-di-2-acyloxyalkyl-ammoniummethosulfat. Statt der Methylgruppen können in dem Molekül C_2 - bis C_4 -Alkyl- oder-Hydroxyalkylgruppen, die gegebenenfalls auch alkoxyliert sein können, enthalten sein. Das Anion kann beispielsweise auch das Chlorid-, Bromid- oder Ethylsulfat-Anion sein oder sich von Phosphonsäure ableiten. Die Acylgruppen sind über Oxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen an das Stickstoffatom gebunden. Im Fall von Oxyalkylgruppen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen kann die Kohlenstoffkette linear oder verzweigt sein; von besonderer Bedeutung sind Verbindungen mit 3 Kohlenstoffatomen in der insbesondere verzweigten Kohlenstoffkette. Ein typischer bevorzugter Vertreter dieser Verbindungen ist Dimethyl-di-(acyloxyisopropyl-)ammoniummethosulfat. Besonders wertvolle Eigenschaften hat die zuletzt genannte Verbindung, wenn sich die Acylgruppe von Rübölfettsäure ableitet. Der Carbonsäureester leitet sich insbesondere von Mono- oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen und von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Die Anzahl der Kohlenstoffatome des Esters liegt zwischen 16 und 30. Besonders wertvolle Eigenschaften haben Ester, deren Alkoholkomponente und /oder deren Säurekomponente wenigstens 12 Kohlenstoffatome enthält. Beispielsweise leiten sich

. . . .

besonders geeignete Carbonsäureester von den folgenden Monocarbonsäuren ab:

Essigsäure, Glycolsäure, Propionsäure, Sorbinsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Hydroxy-C 16/18-Fettsäuren, Stearinsäure, 12-Oxystearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Behensäure und Cerotinsäure. Als Beispiel für Polycarbonsäuren dienen Bernsteinsäure, Adipinsäure, Citronensäure und Phthalsäure.

Beispiele für geeignete Alkoholreste im Ester sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, Myristyl-, Lauryl-, Cetyl-, Oleyl-, Stearyl-, Behenyl-, Myricyl- und Isopalmitylalkohol, 2-Octyldodecanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, Vinylalkohol, Diglycerin, Xylit, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und Sorbitan.

Bevorzugte Ester leiten sich von Ethylenglycol-, Glycerin- und Sorbitan ab, wobei ebenfalls die Anlagerungsprodukte von bis zu 20 Mol Ethylenoxyd und Propylenoxid beziehungsweise Kombinationen davon an die Ester im Rahmen der Erfindung Verwendung finden können.

Beispiele für die bevorzugten Ester sind Ethylenglycolstearate, Mono-, Di- und Triglyceride der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit der Kettenlänge C_{12} bis C_{22} sowie insbesondere Sorbitanmono-, di- und triester mit der Maßgabe, daß die Säureester im Sorbitanester die Kettenlänge C_{12} bis C_{22} haben. Von den Polyethylenglykolderivaten der Sorbitanester seien als Beispiel Sorbitanmonolaurat + 40 EO, Sorbitanmonolaurat + 20 EO, Sorbitanmonostearat + 4 EO, Sorbitanmonostearat + 20 EO und Sorbitanmonooleat + 20 EO angeführt.

...

Die Wirkstoffkombination bei erfindungsgemäßen Mitteln ist besonders gut geeignet zur Herstellung von Weichmacher-Konzentraten, d.h. von Wäschenachbehandlungsmitteln mit 8 bis 15 Gewichtsprozent quartärer Ammoniumverbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel. Man erhitzt die quartäre Ammoniumverbindung und den Carbonsäureester auf 50 bis 90 °C, vermischt die so erhaltene Schmelze mit Wasser von 60 bis 70 °C, das gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, unter intensivem Rühren, kühlt das Gemisch ab und fügt gegebenenfalls Duftstoffe und weitere Zusatzstoffe hinzu. Geeignete Rührer sind insbesondere solche, die hohe Scherkräfte in die Mischung einbringen.

In vielen Fällen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Hilfs- und Zusatzstoffe, mit denen die Herstellung erleichtert beziehungsweise die Eigenschaften der Mittel verbessert werden. Die Verteilbarkeit der erfindungsgemäßen Produkte in Wasser kann gesteigert werden, wenn man den Produkten zusätzlich 0,5 bis 5 Gewichtsprozent dispergierend und weichmachend wirkende Polyglykolether zusetzt. Geeignete Polyglykolether leiten sich von Ethylenoxid ab und haben ein Molgewicht im Bereich von 200 bis 8000, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 1 000 und insbesondere im Bereich 400 bis 600. Dispergierend wirkende Zusätze sind auch die durch Anlagerung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure- oder Sulfonsäureamide, Polyethylen- oder Polypropylenglykole, Epoxyglykole, Alkylendiamin oder aliphatische C₁- bis C₈-, vorzugsweise C₃- bis C₆-Alkohole.

Auch der Zusatz verschiedener Stoffe aus anderen Verbindungsklassen bewirkt in vielen Fällen eine Steigerung der Weichheitsleistung und/oder der Verteilbarkeit in Wasser. Geeignete

. . .

Zusätze sind Etheramine der Formel $R-(C_2H_4O)_n-NR^1R^2$. In dieser Formel bedeutet R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl zwischen 2 und 10, R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten $-C_2H_4OH$ oder deren Ester mit C_{10} bis C_{20} -Monocarbonsäuren oder mit Sulfobernsteinsäure beziehungsweise Alkalimetallsalzen dieser Säuren. Gut geeignet sind auch quartäre Ammoniumsalze der zuletzt genannten Verbindungen, bei denen an das Stickstoffatom eine weitere Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen unter Ausbildung einer positiven Ladung, die durch ein die Elektroneutralität herstellendes Anion, in der Regel das Chlorid-Anion, ausgeglichen wird. Andere geeignete Zusätze sind Ester von Fettalkoholen, insbesondere Talgalkohol mit gegebenenfalls hydroxylsubstituierten Monocarbonsäuren mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Außer den oben genannten niedermolekularen Polyglykoethern sind in manchen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch hochmolekulare Polyglykoether, deren Molekulargewicht im Bereich von etwa 10 000 bis 80 000 liegt, geeignet. Ebenfalls sind 2-Benzylalkanolpolyglykoether mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid als Zusätze geeignet, insbesondere dann, wenn die zugrundeliegende Alkoholkomponente 2-Benzyoctanol ist. Auch Anlagerungsprodukte von 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an verzweigte Alkohole, wie beispielsweise Isotridecanol sowie an hydroxylsubstituierte Fettalkohole lassen sich in vielen Fällen mit Erfolg als Zusätze verwenden. Auch 1,4-Alkylglycoside und 2,2-Alkylglycoside mit Alkylresten, die 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, sind geeignete Zusätze. Auch Paraffinöl ist ein geeigneter Zusatzstoff. Ebenfalls geeignet sind mehrwertige Alkohole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin. Erfindungsgemäße Produkte mit einem pH-Wert in unverdünntem Zustand von etwa 3,5 bis etwa 5 weisen ein besonders günstiges Viskositätsverhalten auf.

. . .

Geeignete Säuren sind organische oder anorganische, nicht-tensidische Säuren, die wasserlöslich sind. Beispiele für geeignete Säuren sind Essigsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure sowie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Auch Gemische der genannten Säuren sind verwendbar. Von den organischen Säuren sind Glykolsäure und Citronensäure bevorzugt, während von den anorganischen Säuren Orthophosphorsäure zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes bevorzugt wird.

Außer den genannten Bestandteilen kann das erfindungsgemäße Konzentrat noch weitere in Textilbehandlungsmitteln übliche Zusatz- und Hilfsstoffe in Konzentrationen bis zu etwa 10 Gewichtsprozent enthalten. Als übliche Bestandteile gelten antimikrobielle Wirkstoffe, optische Aufheller, lösliche Salze zur Einstellung der Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels sowie Farb- und Duftstoffe.

Erfindungsgemäße Mittel mit einem Zusatz an bleichenden Wirkstoffen, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid oder sonstige Perverbindungen, haben zusätzlich zu den beschriebenen Eigenschaften bleichende Wirkung.

B e i s p i e l eBeispiel 1

Man stellt ein erfindungsgemäßes Textilweichmachungsmittel-Konzentrat her mit der folgenden Zusammensetzung:

10	Gewichtsprozent quartäre Ammoniumverbindung
3	Gewichtsprozent Carbonsäureester
1	Gewichtsprozent Stearylamin + 25 Mol Ethylenoxid
0,1	Gewichtsprozent Orthophosphorsäure
0,005	Gewichtsprozent Magnesiumchlorid
Rest	Wasser sowie Konservierungsstoff, Farbstoff und Duftstoff in geringen Mengen.

Der Weichmacher war Dimethyl-di-(acyloxyisopropyl)ammoniumchlorid, wobei sich die Acylgruppe von Rübölfettsäure ableitete, der Carbonsäureester war Glycerinmonostearat. Das Konzentrat hatte bei Raumtemperatur eine Viskosität von 60 mPas und einen pH-Wert von 4,9; seine Verteilbarkeit in Wasser war ausgezeichnet. Innerhalb von 8 Wochen traten bei Lagerung der Konzentrate im Bereich von 0 bis 40 °C praktisch keine Konsistenzänderungen auf.

Bei einem Vergleich dieses Konzentrats mit einem marktüblichen Weichmacher-Konzentrat hinsichtlich Weichheit und Saugfähigkeit von damit behandelten Testgeweben ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Werte. Die Prüftextilien (gehärtetes Moltongewebe, Krefelder Kontrollgewebe) wurden im letzten Spülgang einer automatischen Waschmaschine mit einer Menge Weichmacher-Konzentrat behandelt, die 0,7 g pro Liter Spülwasser entsprach. Nach der Behandlung wurden die Textilien hängend an der Luft getrock-

...

net und das Moltongewebe anschließend durch 5 geübte Beurteiler auf Weichheit geprüft. Die Prüfergebnisse wurden in Noten von "0" = sehr hart bis "6" = sehr weich registriert. Das Krefelder Kontrollgewebe wurde auf Saugfähigkeit nach der Steighöhenmethode (DIN 53924) geprüft. Die angegebenen Werte sind mm als Maß für die Steighöhe von Wasser in den eingetauchten Geweben.

T a b e l l e 1

Rezeptur	Weichheit	Saugfähigkeit			
		1 Min	3 Min	5 Min	10 Min
Handelsprodukt	4,1	18	28	35	46
erfindungsgemäß	4,1	38	55	66	83
unbehandelt	0	37	55	67	85

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Weichheit der mit den erfindungsgemäßen Mittel behandelten Moltongewebe genau so gut ist wie die Weichheit von Moltongewebe, das mit einem handelsüblichen erfolgreichen Textilweichmacher-Konzentrat bei gleicher Konzentration im Spülwasser ist. Die Saugfähigkeit des mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelten Testgewebes ist doppelt so hoch wie die Saugfähigkeit des mit dem handelsüblichen Produkt behandelten Testgewebes. Wie der Vergleich mit dem unbehandelten Testgewebe zeigt, entspricht die Saugfähigkeit des mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelten Testgewebes der Saugfähigkeit von unbehandeltem Testgewebe. Die geschilderte Eigenschaftskombination des erfindungsgemäßen Mittels ist äußerst überraschend, da einmal weichgemachte Textilien in der Regel hydrophober sind als nichtweichgemachte und zum anderen konzen-

. . .

trierete Weichmachungsmittel eine schlechtere Verteilbarkeit in Wasser und schlechtere Lagerfähigkeit als verdünnte Weichmachungsmittel aufweisen. Verwendet man im Rahmen dieser Erfindung andere quartäre Ammoniumverbindungen und/oder andere Carbonsäureester, erhielt man ähnliche Ergebnisse wie die zuvor geschilderten. Dies gilt auch für Mittel mit weniger als 8 Gewichtsprozent quartärer Ammoniumverbindung.

Beispiel 2

In weiteren Versuchen wurde die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber den Mitteln der DE-OS 17 94 068 gezeigt. Die Mittel hatten folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%	
	St. d. T.	Erfindung
quartäre Ammoniumverbindung	13,0	11,0
Carbonsäureester	-	2,0
Stearylamin + 25 Mol EO	-	2,0
Phosphorsäure	-	0,27
Magnesiumchlorid	0,8	0,05
Rest: Wasser, Konservierungsstoff, Farbstoff, Duftstoff	Rest	Rest

Die quartäre Ammoniumverbindung leitete sich von Ölsäure ab, der Carbonsäureester war Glycerinmonostearat.

Die Rezeptur nach dem Stand der Technik war inhomogen und neigte zur Phasentrennung, während die erfindungsgemäße Rezeptur stabil war. Die erfindungsgemäße Rezeptur zeigte an allen untersuchten Geweben bessere weichmachende Wirkung.

. . . .

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Flüssiges, wäßriges Wäschenachbehandlungsmittel mit einem Gehalt an quartären Ammonium-Verbindungen mit zwei 2-Acyloxyalkylgruppen, deren Acylgruppen sich von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel

- a) 1 - 15 Gewichtsprozent quartäre Ammoniumverbindung
- b) 0,5 - 5 Gewichtsprozent eines Carbonsäureesters

sowie gegebenenfalls weitere in Wäschenachbehandlungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei das Verhältnis von a) zu b) im Bereich von 10:1 bis 1:1 liegt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acylgruppen sich von Talgfettsäure, Olein, Kokosöl oder insbesondere Rüböl ableiten.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäureester sich von Säuren mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen und von Alkoholen mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen ableiten mit der Maßgabe, daß der Ester 16 bis 30 Kohlenstoffatome hat.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der dem Carbonsäureester zugrunde liegende Alkohol und/oder die zugrunde liegende Säure wenigstens 12 Kohlenstoffatome enthält.

...

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Carbonsäureester sich von Ethylenglykol, Glycerin oder Sorbitan ableitet.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ein Sorbitan-Fettsäureester ist, dessen Fettsäure 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel 8 bis 15 Gewichtsprozent quartäre Ammoniumverbindungen enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die quartäre Ammoniumverbindung und den Carbonsäureester auf 50 bis 90 °C erhitzt, die so erhaltene Schmelze mit Wasser von 60 bis 70 °C, das gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, unter intensivem Rühren vermischt, das Gemisch abkühlt und gegebenenfalls Duftstoffe und weitere Zusatzstoffe hinzufügt.