(11) **EP 1 199 350 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 24.04.2002 Patentblatt 2002/17

(51) Int CI.7: **C11D 1/62**

- (21) Anmeldenummer: 01123706.2
- (22) Anmeldetag: 04.10.2001
- (84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- (30) Priorität: 16.10.2000 DE 10051258
- (71) Anmelder: Goldschmidt Rewo GmbH & Co. KG 36396 Steinau an der Strasse (DE)

- (72) Erfinder:
 - Fender, Michael 36103 Flieden (DE)
 - Oestreich, Sascha, Dr. 45279 Essen (DE)
- (74) Vertreter: Rotenberg, Klaus, Dr. c/o Th. Goldschmidt AG
 Patentabteilung
 Goldschmidtstrasse 100
 45127 Essen (DE)
- (54) Verwendung von quaternären Polysiloxanen in Waschmittelformulierungen
- (57) Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)

$$\begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ Z-M-SiO-SiO-Si-M-Z \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ \end{bmatrix} \cdot 2 A^{-1}$$
(I)

und/oder

cyclischen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIa)

und/oder

linearen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIb)

$$Z_{1} = \begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & R_{11} & R_{13} \\ SIO & SIO & SI & M & N^{+} & Y & N^{+} & M \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & R_{12} & R_{14} \end{bmatrix}$$

$$M \qquad \qquad \text{(IIb)}$$

in Waschmittelformulierungen.

Beschreibung

20

30

35

45

50

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von quaternären Polysiloxanen in Waschmittelformulierungen.

[0002] Trommelwaschmaschinen, wie sie in europäischen Haushalten üblich sind, waschen in der Regel in zwei Arbeitsgängen. Im Hauptwaschgang wird die Wäsche zunächst mit Hilfe eines Waschmittels (Pulver oder flüssig) gereinigt. Anschließend erfolgen mehrere Spülgänge mit klarem Wasser. Dem letzten dieser Spülgänge kann ein Weichspüler zur Nachbehandlung zugesetzt werden. Dieser soll der Wäsche einen weichen, flauschigen Griff verleihen.

[0003] Es ist bekannt, dass Waschmittelformulierungen auf Basis von anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden die Wäsche zwar reinigen, jedoch keinen ausreichenden weichmachenden Effekt auf die Textilien haben. Wünscht der Verbraucher weiche Textilien nach der Wäsche, so müssen die Textilien nach dem Hauptwaschgang einen weiteren Weichspülgang durchlaufen.

[0004] Versuche, beide Wäschebehandlungen in einem Arbeitsgang zu vereinen, um der Hausfrau ein Mehrfachdosieren zu ersparen, sind bereits in großer Zahl unternommen worden.

[0005] Verschiedene Klassen von Verbindungen können eingesetzt werden, um einen weichmachenden Effekt in Textilien hervorzurufen. Zumeist werden aber kationische Tenside eingesetzt, da sie billig herzustellen sind und selbst in geringsten Konzentrationen einen weichmachenden Effekt auf den Textilien bewirken.

[0006] Setzt man kationische und anionische Tenside gleichzeitig ein, um sowohl einen reinigenden als auch einen weichmachenden Effekt während der Wäsche zu erzielen, bilden sich jedoch in der Regel Anionen-Kationen-Komplexe, die zum einen die Reinigungswirkung des Waschmittels herabsetzen und zugleich die erwünschte weichmachende Wirkung verringern.

[0007] Um die Komplexbildung zu vermeiden, werden daher Waschgang und Weichspülgang üblicherweise zeitlich getrennt durchgeführt.

[0008] Dem Verbraucher soll nun ein einfacher zu handhabendes Produkt an die Hand gegeben werden, welches mehrmalige Dosierungsvorgänge durch eine nur einmalig vorzunehmende Dosierung ersetzt.

[0009] Die EP-A-0 151 938 beschreibt zum Beispiel sogenannte "Two in One"-Waschmittelformulierungen, worin anionische Tenside und quaternäre Alkylammoniumtenside mit Hilfe von Trägermaterialien kombiniert werden.

[0010] Hierbei wird der direkte Kontakt von anionischen und quaternären Tensiden dadurch vermieden, dass die quaternären Tensiden auf den Trägermaterialien adsorbiert vorliegen. Das System Träger/Quat, welches im Waschvorgang auf der Faser aufgezogen ist, wird erst nach dem Ausspülen der anionischen Tenside getrennt.

[0011] Solche Systeme haben jedoch den Nachteil, dass der weichmachende Effekt im Vergleich zu der getrennten Dosierung von Wäscheweichmachern nur eingeschränkt zu beobachten ist. Es ist weiterhin wünschenswert homogene Systeme zur Verfügung zu stellen, in denen die Trägermaterialien nicht durch weitere Hilfsstoffe dauerhaft stabilisiert werden müssen.

[0012] Weiterhin können Polydimethylsiloxane als weichmachende Komponente in "Two in One"-Waschmittelformulierungen eingesetzt werden. Will man den Wasch- und Weichspülvorgang kombinieren, haben solche Formulierungen jedoch den Nachteil, dass Polydimethylsiloxane durch ihre hohe Hydrophobie und Oleophobie zu Ablagerungen und "Build-up"-Effekten in Waschmaschine und auf der Wäsche führen.

[0013] Auf der Wäsche hat das den Effekt, dass die Benetzungsfähigkeit der Faser durch die Körperfeuchtigkeit stark verringert wird und bereits nach einigen Anwendungen auf der Haut ein unangenehmes "schmieriges" Gefühl vermitteln

[0014] Quaternäre Polysiloxane sind ebenfalls bekannt und zum Beispiel in der EP-A-0 282 720 und in der DE-A-37 19 086 beschrieben. Solche Verbindungen sind bisher insbesondere für ihre konditionierenden Eigenschaften in der Haarkosmetik bekannt.

[0015] Der Fachmann erwartet nicht, dass sich solche quaternären Polysiloxane mit anionischen Tensiden kombinieren lassen, da auch hier Anionen-Kationen-Komplexe auftreten sollten.

[0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Waschmittelformulierungen bereitzustellen, die den Wasch- und Weichspülvorgang kombinieren und nach der Wäsche einen deutlich messbaren weichmachenden Effekt in den Textilien hinterlassen.

[0017] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Zusatz von quaternären Polysiloxanen in anionischen Waschmittelformulierungen einen deutlich messbaren weichmachenden Effekt auf den Textilien hinterlässt, aber keinen sichtbaren Niederschlag von Anionen-Kationen-Komplexen oder "Build-Up"-Effekt auf der behandelten Wäsche zeigt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Polysiloxane mit den üblicherweise verwendeten waschaktiven Substanzen verträglich sind und normalerweise keine zusätzlichen Hilfsmittel für die Einarbeitung erfordern.

⁵⁵ **[0018]** Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)

 $\begin{bmatrix}
CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\
Z - M - SiO - SiO - Si - M - Z
\end{bmatrix}$ $CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}$ $CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}$ $CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}$ (I)

und/odercyclischen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIa)

und/oder linearen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIb)

 $Z^{1} = \begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} & R^{11} & R^{13} \\ -SiO & SiO & Si & M & N^{+} & Y & N^{+} & M \\ -CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & R^{12} & R^{14} \end{bmatrix}$ M = (IIb)

wobei

- M ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,
 - Z ein Rest

55

ist,

15

20

30

55

 $R^6 =$

 R^1 , R^2 , R^3 = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer

der Reste R1, R2, R3 mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

 R^4 , R^5 , R^7 , R^9 , R^{10} = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen,

wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

-O- oder -NR8- Rest,

 $R^8 =$ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

25 2 bis 4,

eine Zahl von 0 bis 200, n =

A-= ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträgli-

chen Säure HA herrührt,

 $Z^1 =$ ein H-, OH-, ein Alkyl- oder Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist

und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung

35 des Restes

hat,

 $Z^2 =$ die Gruppe 50

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
\hline
SiO & SiO & SiO & SiO \\
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
\hline
n & & & & & \\
\end{array}$$

bedeutet,

ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hy-

droxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unter-

brochen sein kann,

 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} = gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste

bedeuten oder jeweils R11 und R13 oder R12 und R14 Bestandteile eines verbrückenden Al-

kylenrestes sein können,

 $R^{15} =$ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

ganze Zahl größer oder gleich 1 ist, m =

in Waschmittelformulierungen.

5

15

20

25

30

35

40

[0019] In einer bevorzugten Auführungsform der vorliegenden Erfindung sind die quaternären Polysiloxane dadurch gekennzeichnet, dass

für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100, n

für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4, Х

für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 steht.

[0020] Es ist dem Fachmann geläufig, dass die Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die Werte für die Indices n und m stellen deshalb Mittel-

[0021] Beispiele für den Rest M, einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist, sind

$$OH$$
 $CH_2)_2$ OH OH

$$\sim$$
 CH₂CH \sim CH₃ \sim

$$---(CH_2)_2CHCH_2-- ---(CH_2)_2CHCH_2---OH$$
 OH

$$---(CH_2)_3CHCH_2-----(CH_2)_3CHCH_2---OH$$

[0022] Innerhalb der erfindungsgemäßen Verbindungen können die beiden Reste Z gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

[0023] Beispiele für die Reste R¹, R², R³, die Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R¹, R², R³ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist, sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest; Alkenylreste, wie der Allyl- oder Vinylrest.

[0024] Beispiele für die Reste R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰, die Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können, sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest; Alkenylreste, wie der Allyl- oder Vinylrest.

[0025] Beispiele für R⁸, den Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest, sind der Wasserstoffrest; Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylrest und Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxyethylrest.

[0026] Beispiele für A-, ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HA herrührt, sind Cl-, Br-, SO_4^{2-} , HSO_4^{-} , $H_3CSO_4^{-}$, $H_3CCO_2^{-}$, Citrat und Tosylat.

[0027] Beispiele für den Rest Z^1 sind H-, HO-, H_3C-CH_2O- , $(H_3C)_2CHO-$, $H_3C(CH_2)_7-$,

55

50

15

$$-$$
 (CH₂)₃OCH₂CHCH₂OH $-$ (CH₂)₃OCH₂CHCH₂OCH₃ $-$ OH $-$ OH

[0028] Beispiele für Y, einen zweiwertigen Kohlenwasserstofffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann, sind -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₁-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-, -CH₂-O-CH₂-,

$$----$$
CH₂CH₂N $---$ CH₂CH₂ $---$ CH₃

[0029] Beispiele für die Reste R¹¹,R¹²,R¹³,R¹⁴, die gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils R¹¹ und R¹³ oder R¹² und R¹⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können, sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylreste und Benzylreste, wie der Benzylrest. Wenn jeweils R¹¹ und R¹³ oder R¹² und R¹⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sind, so kann dieser Molekülteil folgende Struktur annehmen:

$$---$$
M $---$ N $^{+}$ CH₂CH₂ $--$ N $^{+}$ ---M $---$ CH₂CH₂ $--$ N $^{+}$ ---M $---$

[0030] Besonders bevorzugte Beispiele für die Reste R¹¹,R¹²,R¹³,R¹⁴ sind der Methyl- und Ethylrest.

[0031] Beispiele für R¹⁵, einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylrest.

[0032] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Polysiloxane sind

[0033] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten cyclischen quaternären Polysiloxane sind

[0034] Beispiele für die erfindungsgemäß mitverwendeten linearen quaternären Polysiloxane sind

$$Z^{*} = \begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{2} &$$

$$Z^{*=} \ \ \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 - \qquad ; \qquad Z^{**=} \ \ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SiO} \\ \text{SiO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SiO} \\ \text{SiO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{SiO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH$$

$$Z^{*} = \begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{2}CH_{2} \\ SIO & SIO & SIO & CH_{2}CH_{2} \\ CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{2}CH_{2} \end{bmatrix}$$

$$CH_{2}CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3} & CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3} & CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3} & CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3} & CH_{3}$$

$$CH_{2}CH_{2}$$

$$CH_{3} & CH_{3}$$

$$Z^{*=} \xrightarrow{HO} (CH_2)_2 \qquad ; \quad Z^{**=} \xrightarrow{CH_3} CH_3 CH_3 CH_3 OH$$

$$Z^{+} = \begin{bmatrix} CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} \\ SIO & SIO & SI & (CH_{2})_{3}OCH_{2}CHCH_{2} & N^{+} & (CH_{2})_{2} & N^{+} & CH_{2}CHCH_{2}O(CH_{2})_{3} \\ CH_{3} & CH_{3} & OH & CH_{3} & CH_{3} & OH \end{bmatrix}$$

[0035] Waschmittel sind die auf diesem Gebiet handelsüblichen Formulierungen in Form von Pulvern, Granulaten, Perlen, Tabletten, Pasten, Gelen oder Flüssigkeiten. Sie werden überwiegend als Vollwaschmittel mit universeller Einsatzbreite formuliert und enthalten im wesentlichen feste oder flüssige Trägerstoffe und verschiedene funktionelle Inhaltsstoffe wie Tenside, anorganische polymere Gerüststoffe (Builder), Enzyme, Bleichsysteme, optische Aufheller, Soil-Release-Polymere, Schauminhibitoren, Füllstoffe, Prozeßhilfen, Stabilisatoren.

[0036] Als Tenside werden überwiegend anionische Verbindungen wie Alkylbenzolsulfonate (LAS) gegebenenfalls in Kombination mit Fettalkoholpolyglykolethern, Fettalkoholsulfate, α -Olefinsulfonate, Estersulfate und neuerdings auch Alkylpolyglycoside (APG) und Fettsäureglucamide (GA) eingesetzt;

als Builder werden Zeolithe, Polycarboxylate, Polyvinylpyrrolidone und amorphe wasserfreie Natriumsilicate und Schichtsilikate mitverwendet, wobei vielfach Citronensäure als Co-Builder zum Einsatz kommt;

Bestandteile der Bleichsysteme sind insbesondere Perborate und Natriumpercarbonat unter Mitverwendung von N-Acetyl-Verbindungen, N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin oder p-Nonyloxybenzolsulfonat als Aktivatoren; als optische Aufheller kommen Stilbene und Distyrylbiphenyle und als Enzyme Proteasen, Amylasen, Cellulasen und zum Teil auch Lipasen zum Einsatz.

[0037] Diese und weitere Bestandteile und ihre Formulierungen gehören zum bekannten Stand der Technik und enthalten je nach Anwendungsgebiet die funktionellen Inhaltsstoffe in entsprechenden Mengen. Die typische Zusammensetzung von Universalwaschmitteln in Westeuropa 1998 ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben

Bestandteil	Flüssig-Waschmittel [%] A	Pulver-Waschmittel [%] B
Tenside	20-50	10-15
Builder	1-15	25-50
Co-Builder	0-5	3-5
Bleichmittel	-	10-25
Bleichmittelaktivatoren	-	1-3

(fortgesetzt)

Bestandteil	Flüssig-Waschmittel [%] A	Pulver-Waschmittel [%] B
Antiredepositationsadditive	0-1	0-1
Korrosionsinhibitoren	2-6	2-6
Stabilisatoren	0-1	0-1
Schauminhibitoren	-	0,1-4,0
Enzyme	0,5-2	0,3-0,8
Optischer Aufheller	0,1-0,3	0,1-0,3
Soil Repellents	+/-	+/-
Füllstoffe/Prozesshilfe	-	5-30
Wasser	ad 100	ad 100

Anwendungstechnischer Vergleich:

[0038] Die eingesetzten Testformulierungen setzen sich wie folgt zusammen:

Flüssigwaschmittelbase (Komponente A):			
Anionische Tenside (Na-alkylbenzolsulfonat)	21,75 %		
Seife	16,50 %		
nichtionische Tenside	10,60 %		
amphotere Tenside	1,40 %		
1,2 Propylenglykol	11,20 %		
Wasser	ad 100 %		

Pulverwaschmittelbase: (Komponente B):					
Anionische Tenside (Na-alkylbenzolsulfonat) 15 %					
Pentanatriumpyrophosphat	30 %				
Natriumperborat	28 %				
Optischer Aufheller	0,1 %				
Carboxymethylcellulose	0,5 %				
Wasserglas	3,0 %				
Schauminhibitoren	2,0 %				
EDTA	0,2 %				
Parfüm	0,1 %				
Farbstoff	0,7 %				
Natriumsulfat und Stellmittel	17 %				
Wasser	ad 100 %				
Carboxymethylcellulose Wasserglas Schauminhibitoren EDTA Parfüm Farbstoff Natriumsulfat und Stellmittel	0,5 % 3,0 % 2,0 % 0,2 % 0,1 % 0,7 % 17 %				

Referenzwaschmittel:

[0039] 85 Teile der Komponente B wurden versetzt mit 15 Teilen einer Mischung, bestehend aus 33,33 Gew.-% einer Kieselsäure (Sipernat 50, Degussa) und 66,66 Gew.-% eines Talgamidoethylimidazoliniummethosulfats.
[0040] Als erfindungsgemäß mitverwendete quaternäre Polysiloxane wurden Verbindungen mit den folgenden Strukturen eingesetzt:

[0041] Es ist dem Fachmann geläufig, dass die vorgenannten Verbindungen in Form eines Gemisches mit einer im wesentlichen durch statistische Gesetze geregelten Verteilung vorliegen. Die vorgenannten Formeln können daher nur Mittelwerte wiedergeben.

[0042] Die vorgenannten Verbindungen werden in einem industriellen Prozess entsprechend den Angaben in der EP-A-0 282 720 und in der DE-A-37 19 086 hergestellt.

[0043] Es ist dem Fachmann weiterhin geläufig, dass die Endgruppen Z* und Z**, bedingt durch Nebenreaktionen, strukturellen Variationen unterliegen und daher hier nur beispielhaft wiedergegeben sind.

Beispiele:

[0044]

5	(1)	Komponente A) Formel (III)	95 % 5 %
10	(2)	Komponente A) Formel (III)	97,5 % 3,5 %
	(3)	Komponente B) Formel (III)	97,5 % 3,5 %
15	(4)	Komponente B) Formel (V)	97,5 % 3,5 %
20	(5)	Komponente A) Formel (IV)	95 % 5 %
	(6)	Komponente A) Formel (IV)	97,5 % 2,5 %
25	(7)	Komponente B) Formel (IV)	97,5 % 2,5 %
30	(8)	Komponente B) Formel (VI)	97,5 % 2,5 %

Prüfungen:

35

50

[0045] Zur Prüfung der Weichheit des behandelten Gewebes wurden die Textilien in einer normalen Haushaltswaschmaschine gewaschen. Die Waschmitteldosierung war je nach Art der Base unterschiedlich, orientierte sich jedoch an den üblichen Dosierempfehlungen für den Wasserhärtebereich II und normal verschmutzter Wäsche. Nach dem Waschvorgang wurde die Wäsche statisch (auf der Wäscheleine) getrocknet und mittels eines Testpanels untersucht und bewertet.

40	Prüfbedingungen:	
	Apparatur	Miele Waschmaschine W 715, W 719, W 918
	Prüfgewebe	Baumwollfrottiergewebe, Fa. Frottana, Fb. 901; 100 x 50 cm
	Ballastgewebe	glattes Baumwollgewebe
45	Waschmittel	Flüssigwaschmittelbase (Komponente A) Pulverwaschmittelbase (Komponente B) Referenzwaschmittel (Ref):
	Dosiermenge	gemäß Dosierempfehlung für normal verschmutzte Wäsche
	Nachbehandlung	keine
	Trocknungsdauer	24 Stunden unter klimatisierten Standardbedingungen

Bewertung:

[0046] Nach der Trocknung der Frotteehandtücher werden diese in 10 einzelne Läppchen zerschnitten und bis zur endgültigen Bewertung durch das Testpanel im klimatisierten Raum gelagert. Die Bewertung der einzelnen Testformulierungen wird immer im direkten Vergleich zur Referenz (Marktprodukt = MP) vorgenommen. Die Prüfer können zur Bewertung der Weichheit Noten vergeben, wobei 5 die beste Bewertung darstellt und 0 die schlechteste.

[0047] Bei zehn Testpersonen, die ein Produkt in einem Screeningtest bewerten, ist die maximale Benotung also ein Ergebnis von 50.

Patentansprüche

5

20

25

30

35

55

1. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I)

 $\begin{bmatrix}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
Z - M - SIO - SIO - SI - M - Z
\\
CH_3 & CH_3 & CH_3
\end{bmatrix}$ (I)

und/oder

cyclischen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIa)

und/oder

linearen quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (IIb)

40 $Z1 = \begin{bmatrix} CH_3 & CH_3 & R^{11} & R^{13} \\ SIO & SIO & SIO & N^{+} & Y & N^{+} & M \end{bmatrix} Z^{2}$ $CH_3 = CH_3 = CH_3 = CH_3 = R^{12} = R^{14} = R^{14} = R^{14} = R^{15} = R^{15}$

wobei

- M ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,
- Z ein Rest

ist,

15

20

30

35

40

45

50

R¹, R², R³ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R¹, R², R³ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

 $R^6 = -O- oder -NR^8- Rest,$

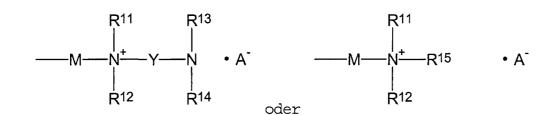
R8 = Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

x = 25 x = 2 bis 4,

n = eine Zahl von 0 bis 200,

A-= ein anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HA herrührt

Z¹ = ein H-, OH-, ein Alkyl- oder Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe (n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes



hat,

 $Z^2 =$ die Gruppe

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
---SiO & SiO \\
CH_3 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
CH_3 & CH_3
\end{array}$$

10

15

20

25

5

bedeutet,

Y = ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine

Hydroxylgruppe aufweisen und der durch mindestens ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom

unterbrochen sein kann,

R¹¹,R¹²,R¹³,R¹⁴ = gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste

bedeuten oder jeweils R¹¹ und R¹³ oder R¹² und R¹⁴ Bestandteile eines verbrückenden

Alkylenrestes sein können,

R¹⁵ = ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

m = ganze Zahl größer oder gleich 1 ist

in Waschmittelformulierungen.

2. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100,

x für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4

30 steht.

- 3. Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (II a) und / oder Verwendung von quaternären Polysiloxanen der allgemeinen Formel (II b), gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 150, insbesondere 5 bis 100,
 - x für eine Zahl im Bereich von 2 bis 4,
 - m für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5

steht.

40

35

4. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest M ausgewählt ist aus der Gruppe

50

$$-(CH_2)_2$$
 OH OH

$$-CH_2CH$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$---(CH_2)_3CHCH_2$$
 $----(CH_2)_3CHCH_2$ $---OH$

5. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Z ein Rest der allgemeinen Formel

$$R^{4}$$
 O \parallel \parallel N^{+} $(CH_{2})_{X}$ $- R^{6}$ $- CR^{7}$ R^{5}

ist, worin

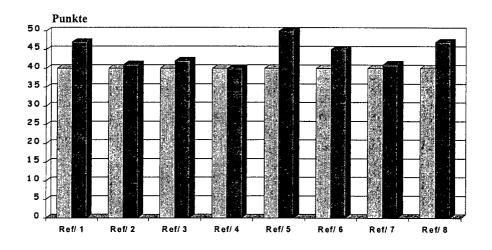
 $R^6 = -NH$ - und

 R^7 = ein Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

6. Verwendung von quaternären Polysiloxanen nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

	7.	Waschmittel mit weichmachender Wirkung, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II a) oder (II b).
5	8.	Waschmittel mit weichmachender Wirkung, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II a) oder (II b) und mindestens ein festes Trägermaterial.
	9.	Waschmittel mit weichmachender Wirkung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet , dass die festen Trägermaterialien ausgewählt sind aus der Gruppe der Kieselsäuren, Silicate, Natriumsilicate, Bentonite, Schichtsilicate, Zeolithe und Montmorillonite.
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		
50		
55		

Weichgriff - Testergebnisse





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 01 12 3706

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
x	DE 198 53 720 A (HEI 25. Mai 2000 (2000-	05-25)	1,2,4-7	C11D1/62
A	* Seite 2, Zeile 1 · * Ansprüche *	- Seite 5, Zeile 17 *	3,8,9	
P,X			1,2,4-8	
D,A	EP 0 282 720 A (GOL 21. September 1988 * Ansprüche *		1,3-6	
D,A	DE 37 19 086 C (GOL) 27. Oktober 1988 (19 * Ansprüche *		1,2,4-6	
Α	US 5 637 295 A (LAN 10. Juni 1997 (1997 * Anspruch 1 *		1,2,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Α	GB 2 131 821 A (ORE 27. Juni 1984 (1984 * Ansprüche *	1,3-6		
А	DE 198 52 621 A (GO TEXTILCHEMIE GMBH (18. Mai 2000 (2000- * Ansprüche *		1,2,4-6	
Α	US 3 624 120 A (YET 30. November 1971 (* Ansprüche *	1971-11-30)	1,3	
Der vo	orliegende Recherchenbericht wu	-/ rde für alle Patentansprüche erstellt	_	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	DEN HAAG	23. Januar 2002	Ser	betsoglou, A
X : von Y : von and A : tecl O : nicl	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derseiben Kateg nnologischer Hintergrund ntschriftliche Offenbarung schenilleratur	JMENTE T : der Erfindung zz E : älteres Patentok tet nach dem Anme mit einer D : in der Anmeldur porie L : aus anderen Gn	igrunde liegende okument, das jede eldedatum veröffe ng angeführtes De ünden angeführte	Theorien oder Grundsätze och erst am oder ntlicht worden ist okument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 01 12 3706

	EINSCHLÄGIGE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
Kategorie A		en Teile CORNING)		
Der vo	-	rde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	DEN HAAG	23. Januar 2002	Ser	betsoglou, A
X : von Y : von and A : tecl O : nici	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate nnologischer Hintergrund hischriftliche Offenbarung schenilteratur	E : âlteres Patentdo nach dem Anme g mit einer D : in der Anmeldur gorie L : aus anderen Given	okument, das jedo eldedatum veröffer ng angeführtes Do unden angeführtes	ntlicht worden ist kurnent

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 12 3706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2002

	Im Recherchenber eführtes Patentdo		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) Patentfami		Datum der Veröffentlichung
DE	19853720	Α	25-05-2000	DE WO EP	19853720 0031224 1133545	A1	25-05-2000 02-06-2000 19-09-2001
DE	19944416	A	22-03-2001	DE AU WO	19944416 7775000 0119948	Α	22-03-2001 17-04-2001 22-03-2001
EP	0282720	A	21-09-1988	DE DE EP ES US	3705121 3884427 0282720 2059409 4833225	D1 A2 T3	01-09-1988 04-11-1993 21-09-1988 16-11-1994 23-05-1989
DE	3719086	С	27-10-1988	DE DE EP ES US	3719086 3878740 0294642 2054733 4891166	D1 A2 T3	27-10-1988 08-04-1993 14-12-1988 16-08-1994 02-01-1990
US	5637295	A	10-06-1997	DE BR DE EP ES	4443062 9505612 59509108 0714654 2093582	A D1 A1	05-06-1996 16-09-1997 26-04-2001 05-06-1996 01-01-1997
GB	2131821	A	27-06-1984	LU BE CA CH DE FR IT JP JP JP JP US US	84463 898202 1217296 658664 3340708 2535730 1171037 2002795 5117128 7037367 1796318 5004975 59100137 4533714 4587321	A1 A5 A1 B C A B C A B C A	13-06-1984 09-05-1984 27-01-1987 28-11-1986 10-05-1984 11-05-1984 10-06-1987 20-12-1995 14-05-1993 26-04-1995 28-10-1993 21-01-1993 09-06-1984 06-08-1985 06-05-1986
DE	19852621	A	18-05-2000	DE AU WO EP	19852621 1162400 0029663 1000959	A A2	18-05-2000 05-06-2000 25-05-2000 17-05-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 12 3706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-01-2002

	lm Recherchenber Jeführtes Patentdol		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) Patentfam	der ilie	Datum der Veröffentlichung
DE	19852621	Α		EP US	1137840 6242554		04-10-2001 05-06-2001
US	3624120	A	30-11-1971	KEINE			in dark date milk vare with sher have some some stage price stage stage.
EP	0837104	A	22-04-1998	US AU AU CA EP JP	5707 4 35 717351 409 8997 221 8 250 083710 4 101 4 7716	B2 A A1 A2	13-01-1998 23-03-2000 23-04-1998 16-04-1998 22-04-1998 02-06-1998
6676 16610 10	Tale and case that the are and the are	uwa pinua nama ndan pambo ndania mbo		Jr 	1014//16	A 	UZ-UD-1998

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82