

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 710 272 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/00**, C11D 11/00,
C11D 1/62

(21) Anmeldenummer: **94923726.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/02283

(22) Anmeldetag: **12.07.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/03384 (02.02.1995 Gazette 1995/06)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WEICHSPÜLER-DISPERSIONEN

PROCESS FOR PRODUCING SOFTENING DISPERSIONS

PROCEDE DE PRODUCTION DE DISPERSIONS ASSOUPLEISSANTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **21.07.1993 DE 4324395**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.05.1996 Patentblatt 1996/19

(73) Patentinhaber:

**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **ENGELS, Thomas**
D-50226 Frechen (DE)
- **SCHAMBIL, Fred**
D-40789 Monheim (DE)
- **VÖLKEL, Theo**
D-40699 Erkrath (DE)
- **KLINK, Claudia**
D-47877 Willich (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 295 739	EP-A- 0 302 567
EP-A- 0 370 675	EP-A- 0 498 050
EP-A- 0 550 361	WO-A-93/16157

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 710 272 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Prüfung der Stabilität und Viskositätskonstanz von Dispersionskationischer Textilweichmacher-Verbindungen und die Anwendung des Verfahrens bei der Herstellung von viskositätsstabilen, wäßrigen Textilweichmacher-Dispersionen.

[0002] Kationische Textilweichmacher-Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen mit zwei oder drei lipophilen Alkyl-, Alkenyl-, Acyloxyalkyl- oder Acylaminoalkylgruppen sind in Wasser nur wenig löslich. Sie werden daher üblicherweise als wäßrige Dispersionen in den Handel gebracht, die sich mit Wasser leicht weiter verdünnen lassen. Die Herstellung dieser Dispersionen nach üblichen Dispergierv Verfahren führt jedoch häufig zu Dispersionen, die im Verlaufe weniger Stunden oder Tage ihre Viskosität noch wesentlich verändern. Meist beobachtet man ein starkes Nachdicken, dadurch verlieren die Dispersionen ihre Fließfähigkeit oder Pumpbarkeit und damit auch ihre leichte Verdünnbarkeit mit Wasser.

[0003] Es wurden daher Untersuchungen durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen der Rheologie solcher Dispersionen und den Bedingungen der Dispersionsherstellung aufzeigen sollten, damit eine gezielte Herstellung viskositätsstabiler Dispersionen kationischer Textilweichmacher-Verbindungen möglich wird.

[0004] Dabei wurde überraschend festgestellt, daß bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Viskosität (y) der Weichspüler-Dispersion gegen den Parameter $\tan \delta$ eine lineare Beziehung resultiert, wenn die Bedingungen der Viskositätskonstanz gegeben sind. Diese Beziehung ist gegeben durch die Gerade gemäß Formel I

$$\lg y = -k \cdot \lg \tan \delta + A$$

[0005] Dabei ist $\tan \delta$ das Verhältnis (G''/G') des Verlustmoduls G'' zum Speichermodul G' . Die rheologischen Kenngrößen G'' (Verlustmodul) und G' (Speichermodul) sind die kennzeichnenden Parameter einer viskoelastischen Flüssigkeit.

[0006] Für die üblicherweise eingesetzten quartären Ammoniumverbindungen ist die Lage dieser Geraden durch die Steigung k und den Ordinatenabschnitt A definiert.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Prüfung der Stabilität von Dispersionen kationischer Textilweichmacher-Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen mit wenigstens zwei Gruppen mit 12 - 22 C-Atomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Acyloxyalkyl- oder Acylamidoalkylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die viskoelastischen Parameter G'' (Verlustmodul) und G' (Speichermodul) bestimmt und anhand der Beziehung gemäß Formel I

$$\lg y = -k \cdot \lg \tan \delta + A \quad (I),$$

in der $\tan \delta$ das Verhältnis von G''/G' ist und k und A Systemkonstanten sind, die ermittelt werden, indem man verschiedene viskositätskonstante Dispersionen der betreffenden kationischen Textilweichmacher-Verbindung herstellt und aus der graphischen Auftragung von $\lg y$ über $\lg \tan \delta$ die Steigung k und den Ordinatenabschnitt A der resultierenden Geraden abliest, die Viskosität y berechnet und prüft, ob die gemessene Viskosität der berechneten Viskosität entspricht.

[0008] Für eine beliebige kationische Textilweichmacher-Verbindung lassen sich die Richtwerte für die Steigerung der Geraden k und für den Ordinatenabschnitt A leicht dadurch ermitteln, daß man Dispersionen nach üblichem Verfahren herstellt und dabei die Herstellparameter (Konzentration, Elektrolytgehalt, Art des Parfümöls) mehrfach ändert und die Homogenisierung, insbesondere die Dauer und Intensität der Scherung so lange steigert, bis eine Viskositätskonstanz auftritt. Auf diese Weise erhält man Punkte einer Geraden gemäß Formel I, aus der sich dann die Richtwerte für k und A entnehmen lassen.

[0009] Wenn für eine bestimmte kationische Textilweichmacher-Verbindung die Lage der Geraden, d.h. die Richtwerte für k und A bestimmt sind, kann man für weitere Dispersionen dieses Rohstoffs anhand der rheologischen Kenngrößen G' (Speichermodul), G'' (Verlustmodul) und Viskosität y anhand der Beziehung gemäß Formel I leicht feststellen, ob die Dispersion viskositätsstabil sein wird - oder ob die Rheologie des Systems erst in den erfindungsgemäßen Bereich eingestellt werden muß.

[0010] Die Einstellung der Rheologie im erfindungsgemäßen Bereich erfolgt im allgemeinen durch bekannte Maßnahmen: So ist es bekannt, daß durch Erhöhung der Scherkräfte, d.h. durch intensive Misch- und Homogenisierarbeit die Teilchengröße der Dispersion verringert und die Viskosität damit verändert werden kann. Es ist auch bekannt, daß bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der zu dispergierenden Stoffe die Dispergierung und die Teilchen-Zerkleinerung rascher erfolgt.

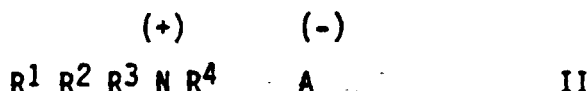
[0011] Auch ist es bekannt, daß die Dauer der Scherung bzw. die Rührdauer zu einer Intensivierung der Homogenisierung und zu einer Beeinflussung der Viskosität beiträgt. Schließlich hat auch die Struktur des zu dispergierenden Substrats bzw. dessen Zusammensetzung sowie der Zusatz von Additiven Einfluß auf die Dispergierbarkeit. So hat z.B.

eine Senkung des Schmelzpunktes der zu dispergierenden Textilweichmacher-Zusammensetzung eine ähnliche Wirkung wie eine Erhöhung der Dispergier-Temperatur. Auch die Senkung der Viskosität der geschmolzenen Textilweichmacher-Zusammensetzung führt zu einer rascheren Teilchenzerkleinerung.

[0012] Es ist daher möglich, die Viskosität und die rheologischen Eigenschaften durch zahlreiche Parameter bei der Dispergierung zu beeinflussen. Zur Beantwortung der Frage, ob eine bestimmte Dispersion bei Lagerung viskositätsstabil sein wird, ist daher das erfindungsgemäße Verfahren hilfreich.

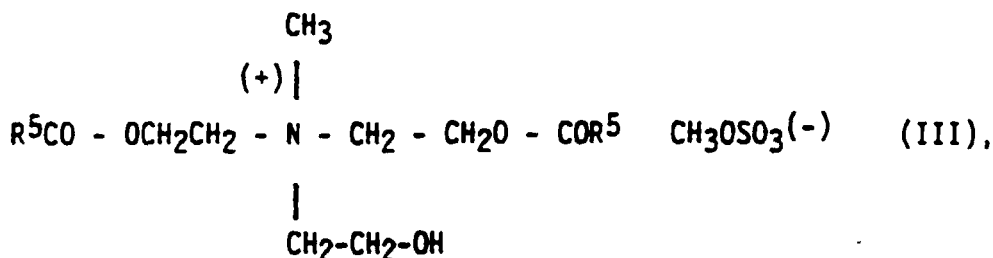
[0013] Bei vorgegebener Struktur und Zusammensetzung des zu dispergierenden Substrats wird die Viskosität bevorzugt durch Intensität und Dauer der Scherarbeit, z.B. durch Rühren, ggf. unter Verwendung von Homogenisatoren eingestellt. Andere bevorzugte Maßnahmen sind die Temperaturführung und die Verwendung von Additiven, z.B. von Elektrolytzusätzen, Glycolen, wasserlöslichen Polymeren und anderen bekannten Additiven zur Beeinflussung der Viskosität wäßriger Dispersionen.

[0014] Die gefundene lineare Beziehung zwischen $\lg \eta$ und $\tan \delta$ gilt besonders gut, wenn als Textilweichmacher-Verbindungen solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel II



verwendet werden, in der im Mittel 2 bis 3 der Gruppen R^1 bis R^4 der Formel $R^5CO(OC_nH_{2n})_x^-$ entsprechen, in der R^5CO eine Acylgruppe mit 12 - 22 C-Atomen, $n = 2$ oder 3 und $x = 1$ bis 10 sein kann, und die übrigen Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen und/oder Hydroxy-(alkoxy)-alkylgruppen der Formel $H-(OC_nH_{2n})_x^-$ sind, in der n und x die genannte Bedeutung haben und $A^{(-)}$ ein Chlorid oder $CH_3OSO_3^{(-)}$ -Anion ist. Besonders bevorzugte Textilweichmacher-Verbindungen dieses Typs sind solche, die durch Umsetzung von Triethanolamin mit Fettsäureestern und anschließende Quaternierung des Umsetzungsprodukts mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat zugänglich sind. Als Fettsäureester sind dabei z.B. die Methylester von Fettsäuren mit 12 - 22 C-Atomen, z.B. von natürlichen Fettsäuregemischen wie Palmöl-fettsäure oder Talgfettsäure geeignet. Die Umesterung von Triethanolamin mit Fettsäuremethylestern führt, auch wenn sie im Molverhältnis 1 : 2 bis 1 : 3 durchgeführt wurde, zu Gemischen von Mono-, Di- und Triestern des Triethanolamins, die bezüglich des Gehalts an Acyloxyethylgruppen nur im Mittel dem Umsetzungsverhältnis entsprechen.

[0015] Eine besonders bevorzugte Textilweichmacherverbindung entspricht im Mittel der Formel III



worin R^5CO eine von Talgfettsäure oder Palmkernfettsäure abgeleitete Acylgruppe ist. Diese ist im Handel unter der Handelsbezeichnung Stepantex^(R) VS 90 (Firma STEPAN) erhältlich. Für dieses Produkt betragen die Richtwerte für die Steigerung k und den Ordinatenabschnitt A in der Formel I $k = 2,9 \pm 0,3$ und $A = 2,3 \pm 0,3$.

[0016] Bei Verwendung dieses Textilweichmacher-Rohstoffs konnte z.B. festgestellt werden, daß das cis/trans-Verhältnis der Acylgruppen (Oleoyl- zu Elaidoyl-Gruppen) sich positiv auf das rheologische Verhalten auswirkt, d.h. je höher der Anteil an Oleoyl-Gruppen ist, desto weniger Scherenergie (Rührzeit) ist erforderlich, um das rheologische Verhalten in den erfindungsgemäßen Bereich entsprechend der Formel I zu bringen. Bevorzugt liegen 30 - 70 % der ungesättigten Acylgruppen in der cis-Form vor.

[0017] Eine weitere Einflußgröße ist die Konzentration. So wurde am Beispiel der vorgenannten Verbindung der Formel III festgestellt, daß die Viskosität der Dispersion bei Erhöhung der Weichspüler-Konzentration stark ansteigt. Anwendungstechnisch besonders erwünschte Viskositäten wurden bei einer Konzentration von 5 - 20 Gew.-% des dispergierten Textilweichmachers gefunden. Bei höheren Konzentrationen ist eine längere Rührzeit und/oder eine höhere Scherarbeit erforderlich, um die Dispersion in den erfindungsgemäßen Bereich zu bringen, in dem eine hohe Lagerstabilität und Viskositätskonstanz gegeben ist.

[0018] Weitere wichtige Einflußgrößen sind Additive wie z.B. Elektrolyte, Dispergierhilfsmittel oder Duftstoffe. Während der Einfluß von Elektrolyten und Dispergierhilfsmitteln (Emulgatoren) auf die Viskosität und Stabilität von Dispersionen weitgehend bekannt sind, konnte durch Parfümölzusätze ein Viskositätsanstieg festgestellt werden, der weiterhin von der Zugabetemperatur des Parfümöls abhängig war. Zur Vermeidung von Duftstoffverlusten werden Parfümöle üblicherweise zuletzt und bei niedrigen Temperaturen zugegeben.

[0019] Unabhängig von den genannten Möglichkeiten, die Viskosität von Weichspülerdispersionen zu beeinflussen, können sowohl niedrigviskose Dispersionen von weniger als 100 mPas (20°C) als auch hochviskose Dispersionen mit mehr als 10 000 mPas (20°C) bei Lagerung eine gute Viskositätskonstanz aufweisen oder aber zur Machdickung - oder in selteneren Fällen, z.B. hochkonzentrierte Dispersionen - auch zum Viskositätsabfall neigen. Als Prüfmethode, ob das Dispersionssystem einen stabilen rheologischen Zustand erreicht hat, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren das aufgrund der Viskoelastizitäts-Parameter eine Beurteilung der voraussichtlichen Viskositätskonstanz und Lagerstabilität der Dispersion ermöglicht. Da dieses Verfahren zur Prüfung des thermodynamischen Zustandes von Dispersionen offensichtlich Allgemeingültigkeit besitzt, ist es bei der Herstellung viskositätsstabiler wäßriger Dispersionen kationischer Textilweichmacher-Verbindungen äußerst hilfreich.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Herstellung viskositätsstabiler, wäßriger Dispersionen von kationischen Textilweichmacher-Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen mit wenigstens zwei Gruppen mit 12 - 22 C-Atomen, ausgewählt aus Alky-, Alkenyl-, Acyloxyalkyl- oder Acylamidoalkylgruppen.

[0021] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

Beispiele

1.1 Rezeptur

[0022]

Stepantex VS 90 (90 Gew.-% in Isopropanol)	19,11 Gew.-%
MgCl ₂ • 6 H ₂ O (10 Gew.-% in H ₂ O)	1,50 Gew.-%
NaOH (10 Gew.-% in H ₂ O)	0,04 Gew.-%
Farbstoff Sicomet Azorubin 85 E 122 (1 Gew.-% in H ₂ O)	0,03 Gew.-%
Parfümöl	0,80 Gew.-%
Wasser	78,52 Gew.-%

1.2 Herstellverfahren A

[0023] Das Wasser wurde auf 50°C erwärmt. Das Stepantex VS 90 wurde auf 60°C erwärmt und unter Rühren in das Wasser eindispersiert. Nach 10 Minuten Rühren wurde die MgCl₂-Lösung zugesetzt, nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde durch NaOH-Zugabe der pH-Wert auf pH = 3 eingestellt. Dann wurde der Farbstoff zugegeben, weitere 10 Minuten gerührt, dann von 50°C auf 20°C abgekühlt, Parfümöl zugesetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Das Rühren erfolgte mit IKA-VISK-Meßrührer mit einem (nach unten fördernden) Schrägblattrührer (d = 10 cm, Eintauchtiefe 7,3 cm). Das Rührgefäß weist 12,4 cm Innenhöhe, 12 cm Oben-Durchmesser und 7,5 cm Bodendurchmesser auf.

1.3 Herstellverfahren B

[0024] 100 g der nach 1.2 hergestellten Dispersion wurden in einem 150 ml Becherglas 10 Minuten mit einem Ultraturrax-Homogenisator (Firma IKA, T 25 mit 8000 U/min⁻¹ Leerlaufdrehzahl) homogenisiert.

2.1 Rezeptur

[0025]

5

10

Stepantex VS 90 (90 Gew.-% in Isopropanol)	22,22 Gew.-%
MgCl ₂ • 6 H ₂ O (10 Gew.-% in H ₂ O)	4,71 Gew.-%
Farbstoff Sicomet Azornbin 85 E 122 (1 Gew.-% in H ₂ O)	0,05 Gew.-%
Parfümöl	0,71 Gew.-%
Wasser	72,31 Gew.-%

15

2.2 Herstellverfahren C

20

[0026] Das Wasser wurde auf 50°C erwärmt, das Stepantex X 8211 wurde auf 60°C erwärmt und unter Rühren in das Wasser eindispersiert. Nach 10 Minuten Rühren wurde die MgCl₂-Lösung zugesetzt, nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde der Farbstoff zugesetzt, weitere 10 Minuten gerührt, dann von 50°C auf 35°C abgekühlt und das Parfümöl zugegeben und weitere 10 Minuten gerührt, von 35°C auf Raumtemperatur (20°C) abgekühlt und 10 Minuten gerührt (IKA-Meßrührer).

3. Messung der rheologischen Eigenschaften

25

[0027] Es wurde ein schergeschwindigkeitskontrolliertes Rotationsrheometer Rheometrics RFS II mit Kegel-Platte Meßsystem sowie ein schubspannungskontrolliertes Rotationsrheometer Carri-Med CS mit Kegel-Platte-System benutzt.

30

Ergebnisse

[0028]

35

40

45

50

Herstellverfahren	A	B	C
sofort nach Herstellung			
y (20°C) [mPas]	100	3050	50
nach 25 Tagen Lagerung bei 7°C			
G'	91	292	2,3
G''	34	103	3,3
tan δ	0,4	0,4	1,5
y (20°C)	330	2920	50
Stabilität	instabil	stabil	stabil

[0029] In Abb. 1 sind die Werte für lg y und lg tan δ in das Koordinatensystem eingetragen, in welchem auch der durch Gleichung I gegebene erfindungsgemäße Bereich (gemäß $\lg y = -2,9 \cdot \lg \tan \delta + (2,3 \pm 0,3)$) eingezeichnet ist. Man erkennt, daß die Dispersion A außerhalb des erfindungsgemäßen, viskositätsstabilen Bereiches liegt.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Prüfung der Stabilität und Viskositätskonstanz von Dispersionen kationischer Textilweichmacher-

Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen mit wenigstens zwei Gruppen mit 12-22 C-Atomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Acyloxyalkyl- oder Acylamidoalkylgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die viskoelastischen Parameter G'' (Verlustmodul) und G' (Speichermodul) bestimmt und anhand der Beziehung gemäß Formel I

$$\lg y = -k \cdot \lg \tan \delta + A \quad (I),$$

in der $\tan \delta$ das Verhältnis von G''/G' ist und k und A Systemkonstanten sind, die ermittelt werden, indem man verschiedene viskositätskonstante Dispersionen der betreffenden kationischen Textilweichmacher-Verbindung herstellt und aus der graphischen Auftragung von $\lg y$ über $\lg \tan \delta$ die Steigung k und den Ordinatenabschnitt A der resultierenden Geraden abliest, die Viskosität y berechnet und prüft, ob die gemessene Viskosität der berechneten Viskosität entspricht.

2. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bei der Herstellung viskositätsstabiler, wäßriger Dispersionen von kationischen Textilweichmacher-Verbindungen vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen mit wenigstens zwei Gruppen mit 12 - 22 C-Atomen, ausgewählt aus Alkyl-, Alkenyl-, Acyloxyalkyl- oder Acylamidoalkylgruppen.

Claims

1. A process for testing the stability and viscosity constancy of dispersions of cationic fabric softener compounds belonging to the group of quaternary ammonium compounds containing at least 12 to 22 C atoms selected from alkyl, alkenyl, acyloxyalkyl or acylamidoalkyl groups, characterized in that the viscoelastic parameters G'' (loss modulus) and G' (storage modulus) are determined and, using the relation corresponding to formula I:

$$\lg y = -k \cdot \lg \tan \delta + A \quad (I)$$

where $\tan \delta$ is the ratio of G'' to G' and k and A are system constants which are determined by preparing various constant-viscosity dispersions of the particular cationic fabric softener compound and reading off the slope k and the ordinate section A of the resulting straight line from the graphic plotting of $\lg y$ against $\lg \tan \delta$, the viscosity y is calculated and the measured viscosity is tested for accordance with the calculated viscosity.

2. The application of the process claimed in claim 1 in the production of viscosity-stable aqueous dispersions of cationic fabric softener compounds belonging to the group of quaternary ammonium compounds containing at least 12 to 22 C atoms selected from alkyl, alkenyl, acyloxyalkyl or acylamidoalkyl groups.

Revendications

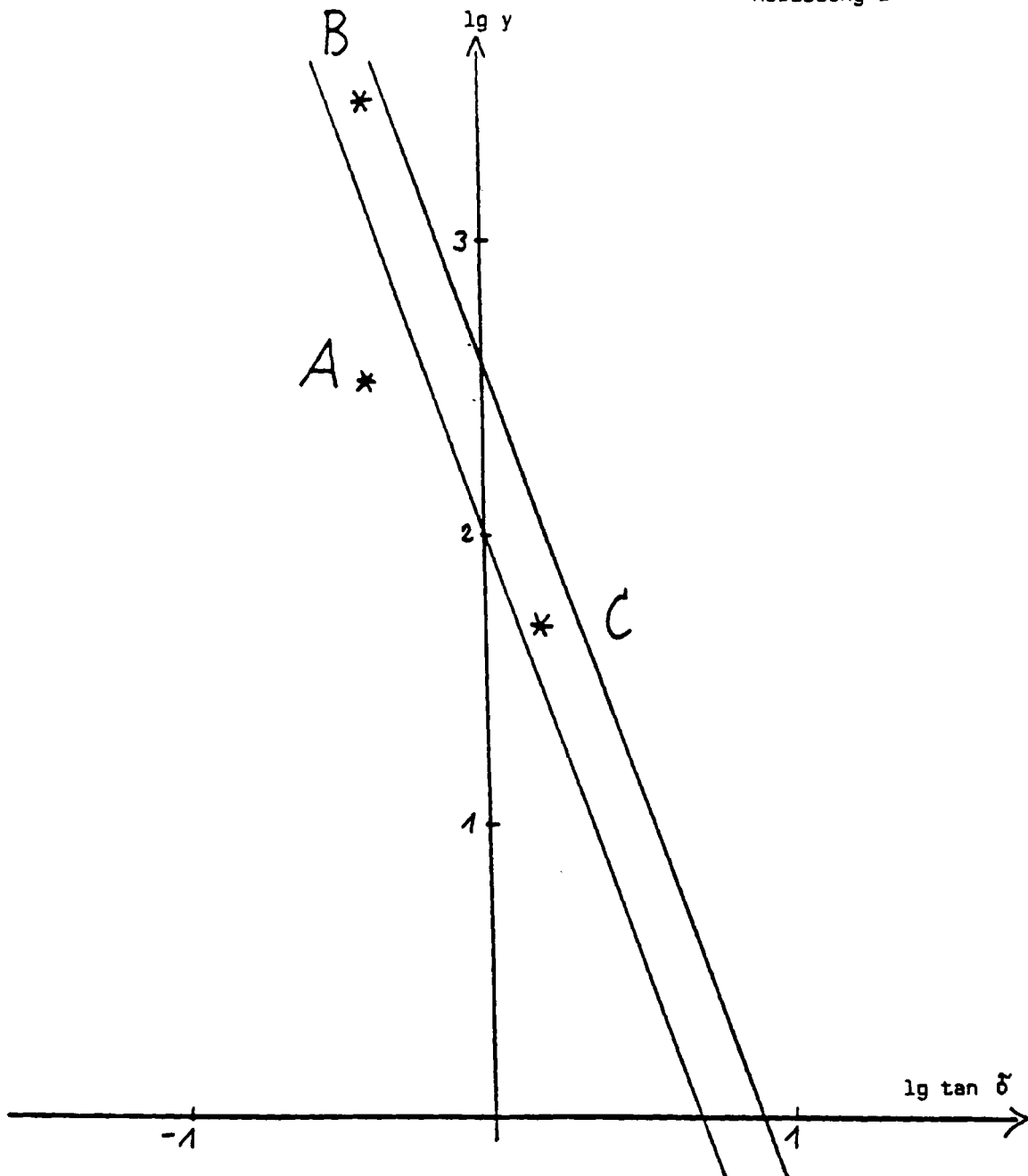
1. Procédé de contrôle de la stabilité et de la constance de viscosité de dispersions de composés assouplissants cationiques du type des composés quaternaires de l'ammonium avec au moins deux groupes comportant 12-22 atomes de C, sélectionnés parmi les groupes alkyle, alcényle, acyloxyalkyle ou acylamidoalkyle, convenant pour les textiles, caractérisé en ce que l'on détermine les paramètres viscoélastiques G'' (module de perte) et G' (module de mémoire) et on calcule la viscosité y et on contrôle si la viscosité mesurée correspond à la viscosité calculée à l'aide de la relation conforme à la formule I

$$\lg y = -k \cdot \lg \tan \delta + A \quad (I)$$

dans laquelle $\tan \delta$ représente le rapport G''/G' et k et A sont les constantes du système, qui sont déterminées en préparant plusieurs dispersions possédant une viscosité constante du composé assouplissant cationique en question et en lisant à partir de la représentation graphique de $\lg y$ par rapport à $\lg \tan \delta$, la pente k et la section d'ordonnées A des droites résultantes.

2. Application du procédé conforme à la revendication 1 pour la production de dispersions aqueuses possédant une viscosité stable de composés assouplissants cationiques du type des composés quaternaires de l'ammonium avec au moins deux groupes comportant 12 à 22 atomes de C, sélectionnés parmi les groupes alkyle, alcényle, acyloxyalkyle ou acylamidoalkyle, convenant pour les textiles.

Abbildung 1



$$\lg y = - 2,9 \lg \tan \delta + (2,3 \pm 0,3)$$