



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 694 22 305 T3 2004.06.24

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 728 178 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 694 22 305.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP94/03388

(96) Europäisches Aktenzeichen: 94 929 545.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 95/13346

(86) PCT-Anmeldetag: 13.10.1994

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 18.05.1995

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.08.1996

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 22.12.1999

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 28.01.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.06.2004

(51) Int Cl.⁷: C11D 3/00

C11D 1/94

(30) Unionspriorität:
9323268 11.11.1993 GB

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

(73) Patentinhaber:
Unilever N.V., Rotterdam, NL

(72) Erfinder:
FRASER, Stuart, Bernard, Wirral Merseyside L64
4DH, GB; NEILLIE, William, Frederick, Soutar,
Caldy Wirral Merseyside L48 2JT, GB; NESS,
Jeremy, Nicholas, Canterbury Kent CT4 7JN, GB;
THORPE, Jacqueline, Marie, Rotherham South
Yorkshire S60 4HB, GB

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: WÄSCHENACHBEHANDLUNGSMITTEL

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

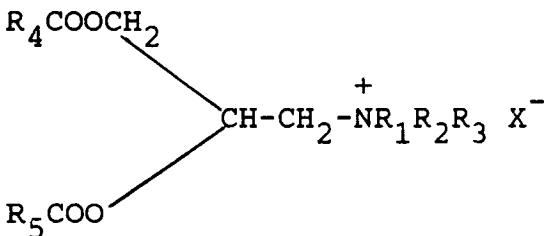
Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wäschenachbehandlungsmittel, insbesondere betrifft die Erfindung wässrige Dispersionen von Wäschenachbehandlungsmitteln, enthaltend ein wasserunlösliches quaternäres Ammonium-Material und eine zwitterionische Verbindung, geeignet für eine durch Spülung zugesetzte Wäscheweichmacher-Zusammensetzung.

Vorgeschichte der Erfindung

[0002] Durch Spülung zugesetzte Wäschenachbehandlungsmittel sind bekannt. Typischerweise enthalten solche Mittel ein wasserunlösliches quaternäres Ammonium-Wäscheweichmachungsmittel, dispergiert in Wasser bei einem Gehalt von Weichmachungsmittel bis zu etwa 7 Gewichtsprozent, in welchem Falle die Zusammensetzungen als verdünnt anzusehen sind, oder bei Gehalten von 7 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent, in welchem Falle die Zusammensetzungen als Konzentrate bekannt sind.

[0003] Die US-Patentschrift 4 137 180 (Lever Brothers Company) offenbart kationische Diester der Formel



worin jeder der Reste R_1 , R_2 und R_3 eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe, enthaltend von 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine Benzylgruppe ist, jeder Rest R_4 und R_5 Alkylketten sind, enthaltend von 11 bis 23 Kohlenstoffatome, und X ein wasserlösliches Anion bedeutet.

[0004] Eines der mit vielen Wäschenachbehandlungsmitteln, einschließlich diejenigen, welche kationische Diester enthalten, wie in der US-Patentschrift 4 137 180 beschrieben, verbundenen Probleme ist die physikalische Instabilität dieser Verbindungen, wobei das Problem bei hohen und niedrigen Temperaturen und durch den Zusatz von Parfüm verstärkt ist. Wenn ein Wäschenachbehandlungsmittel in konzentrierter Form ist, wird das Stabilitätsergebnis weiter verschlammert und aus diesem Grunde sind konzentrierte Nachbehandlungsmittel mit hohen Gehalten an Parfüm selten im Handel. Sogar wenn das Parfüm in einer festen Matrix eingekapselt ist, können Stabilitätsprobleme infolge Leckage der Kapsel auftreten.

[0005] Ein weiteres Problem, das in kälteren Klimata auftritt, besteht darin, daß die Produktgele einen Feststoff bilden, wenn Wäschenachbehandlungsmittel in eine kalte Stelle transportiert oder gelagert wird. In manchen Fällen regeneriert sich das Produkt nicht, und in anderen Fällen erfordert die genommene Zeit für das Aufbauen zu einem flüssigen Produkt häufig eine Reihe von Tagen. Dies stellt ein Problem für Supermärkte dar, welche das gefrorene Produkt nicht direkt auf Supermarkt-Regale plazieren können.

[0006] Die EP 280 550 und die EP 507 478 (Unilever) offenbaren die Verwendung von ausgewählten nichtionischen stabilisierenden Mitteln, um die schlechte Stabilität zu überwinden. Jedoch wird die Instabilität der Formulierung nicht erwähnt, wenn Parfüm zugesetzt ist.

[0007] Die US-Patentschrift 3 984 335 (Ciko et al.) offenbart Zusammensetzungen, enthaltend ein quaternisiertes Fettamin und eine Fettsäure-zwitterionische Verbindung als ein Weichmachungsmittel.

[0008] Zwitterionische Weichmachungsmittel, wie Aminoxide, sind in der EP 0 332 270 (Unilever) in Kombination mit kationischen Weichmachungsmitteln und einem Amin offenbart.

[0009] Die EP 0 326 213 offenbart eine Wäschebehandlung-Zusammensetzung, enthaltend eines oder mehrere wasserlösliche amphotere Wäschenachbehandlungsmaterialien, bevorzugterweise ein Aminoxid und ein koaktives Material, wobei das Gewichtsverhältnis des amphoteren zu koaktivem Material im Bereich von 5 : 1 bis 50 : 1 liegt. Das koaktive Material kann ein kationisches, nichtionisches oder semipolares Tensid sein.

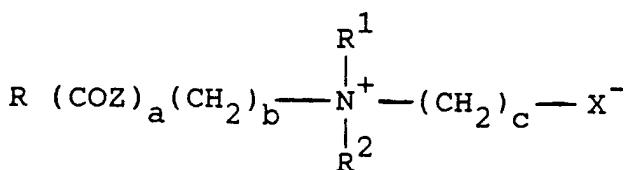
[0010] Das Problem der Bildung eines konzentrierten Wäschenachbehandlungsmittels mit relativ hohen Gehalten an Parfüm ist durch die vorliegende Erfindung gemildert.

[0011] Darüberhinaus unterstützt die vorliegende Erfindung die Rückgewinnung eines flüssigen Wäschenachbehandlungsmittels aus einem gefrorenen Zustand zu einer homogenen Flüssigkeit.

Beschreibung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung beansprucht eine wässrige Dispersion eines wäschenachbehandlungsmittels, enthaltend mehr als 7 Gewichtsprozent eines wasserunlöslichen, biologisch abbaubaren quaternären Am-

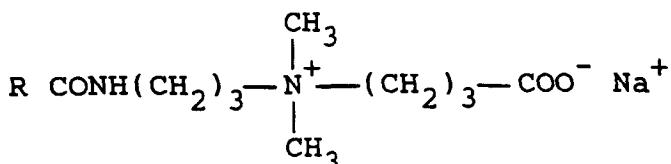
moniums mit zumindest einer Esterbindung, Wäscheweichmachungsmittel, und zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent eines Parfüms, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung ferner von 0,1 bis 8 Gewichtsprozent einer zwitterionischen Verbindung der Formel:



enthält, worin R eine C_{7-27} -Alkyl- oder -Alkenylgruppe ist; R^1 und R^2 , unabhängig, aus C_{1-4} -Alkylgruppen ausgewählt sind; a eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 1 ist; b und c, unabhängig, aus ganzen Zahlen von 1 bis 4 ausgewählt sind; Z Sauerstoff oder Stickstoff ist und X ein verträgliches Anion ist.

[0013] Bei niedrigen pH-Werten kann das Anion protonisiert sein.

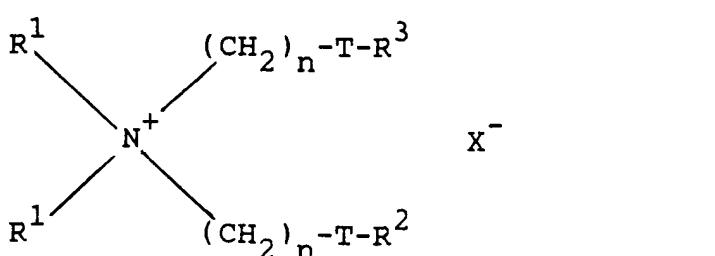
[0014] Die Erfindung offenbart auch die Verwendung eines Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Beta-ins der Formel:



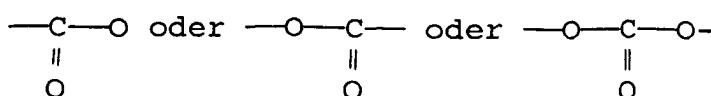
worin R eine C_{11-17} -Alkylkette oder Mischungen derselben bedeutet, zur Stabilisierung einer wässrigen Dispersion eines parfümierten Wäschennachbehandlungsmittels, oder zur Bildung einer wässrigen Dispersion eines konzentrierten Wäscheweichmachungsmittels, beide enthaltend mehr als 7 Gewichtsprozent eines Wäscheweichmachungsmittels, welches ein wasserunlösliches, biologisch abbaubares quaternäres Ammonium mit zumindest einer Esterbindung ist, und zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent eines Parfüms.

[0015] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete kationische aktive Verbindung enthält ein wasserunlösliches kationisches Wäscheweichmachungsmittel, enthaltend ein biologisch abbaubares quaternäres Ammonium-Material mit zumindest einer Esterbindung. Bevorzugte Materialien sind wasserunlösliche kationische Wäscheweichmachungsmittel, enthaltend eine Verbindung mit zwei C_{12-28} Alkyl- oder -Alkenylgruppen, verbunden mit einem quaternären Stickstoff über eine Esterbindung.

[0016] Von dem besonderen Interesse mit der vorliegenden Erfindung sind Weichmachungsverbindungen der Formel:

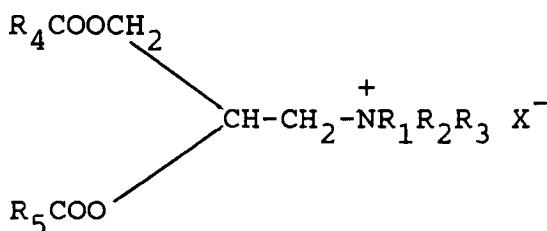


in welcher R^1 eine C_{1-4} -Alkylgruppe ist, R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene C_{12-22} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen sind und T gleich oder verschieden ist.



Gruppen und X^- ist ein wässrliches Anion.

[0017] Es ist besonders bevorzugt, wenn das quaternäre Ammonium-Material die nachfolgende Formel

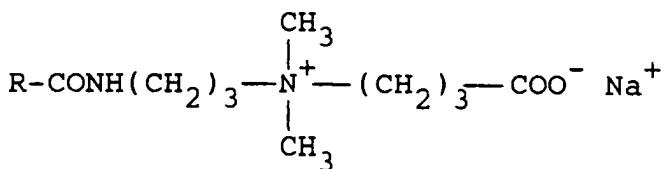


hat, worin jeder der Reste R₁, R₂ und R₃ eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist, enthaltend von 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Benzylgruppe, jeder Rest R₄ und R₅ Alkylketten sind, enthaltend von 8 bis 28 Kohlenstoffatome, und X ein wasserlösliches Anion bedeutet. [0018] Es ist ferner bevorzugt, wenn die wasserunlösliche kationisch-aktive Verbindung N,N-Digehärtetes(talgoxy)-N,N-trimethylammoniumpropanchlorid ist.

[0019] Bevorzugte Materialien und deren Herstellungsverfahren sind in der US-Patentschrift 4 137 180 (Lever Brothers) beschrieben. Bevorzugterweise enthalten diese Materialien geringe Mengen des entsprechenden Monoesters, wie in der US-Patentschrift 4 137 180 beschrieben, zum Beispiel 1-Talg-2-hydroxytrimethylammoniumpropanchlorid.

[0020] Der Gehalt an Ester-gebundener Ammoniumverbindung ist über 7 Gewichtsprozent der Zusammensetzung; bevorzugter über 15 Gewichtsprozent der Zusammensetzung; besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gewichtsprozent der Zusammensetzung.

[0021] Es ist von Vorteil, wenn das in der vorliegenden Erfindung verwendete zwitterionische Material ein Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betain der Formel:



ist, worin R eine X₁₁₋₁₇-Alkylkette ist oder Mischungen derselben.

[0022] Der Gehalt an zwitterionischem Material ist bevorzugterweise von 0,1 bis 8 Gewichtsprozent der Zusammensetzung; bevorzugter von 0,4 bis 5 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung.

[0023] Das Wäschenachbehandlungsmittel kann aus irgendeiner Base gebildet werden, jedoch ist es besonders bevorzugt, wenn die Base wässrig ist.

[0024] Die Zusammensetzung kann auch langketiges Fettsäure-Material enthalten, beispielsweise C₈₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylmonocarbonsäuren, oder Polymere derselben. Bevorzugterweise werden gesättigte Fettsäuren verwendet, insbesondere gehärtete Talg-C₁₆₋₁₈-fettsäuren. Bevorzugterweise ist die Fettsäure nichtverseift, noch bevorzugter ist die Fettsäure frei von z. B. Ölsäure, Laurinsäure oder Talgfettsäure.

[0025] Der Gehalt an Fettsäure-Material beträgt bevorzugterweise mehr als 0,1%, besonders bevorzugt mehr als 0,2 Gewichtsprozent. Besonders bevorzugt sind Verdünnungen, in welchen das Fettsäure-Material von 0,25 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent vorhanden ist. Das Gewichtsverhältnis der quaternären Ammoniumverbindung zu Fettsäure-Material ist bevorzugterweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1.

[0026] Die Zusammensetzung kann auch einen oder mehrere wahlweise Bestandteile enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nichtwässerigen Lösungsmitteln, pH-Pufferungsmitteln, Parfümträgern, anorganischen Salzen, Fluoreszenzmitteln, Farbstoffen, hydrotropen Stoffen, Antischaummitteln, Antivergrauungsmitteln, Enzymen, optischen Aufhellern, Trübungsmittern, Antischrumpfmitteln, Falten verleihenden Mitteln, antistatischen Mitteln und Bügelhilfen und konzentrierenden Mitteln, wie Glycerinmonostearat.

[0027] Es ist auch bevorzugt, wenn ethoxylierte Fettalkohole in der Zusammensetzung vorhanden sind. Es ist besonders vorteilhaft, wenn sie im Bereich von 0,5 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung vorhanden sind.

[0028] Das Parfüm kann eingehüst oder frei sein. Der Gehalt an Parfüm in dem Produkt ist zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent.

[0029] Die Zusammensetzung kann auch nichtionische Wäscheweichmachungsmittel, wie Lanolin und Derivate derselben, enthalten.

[0030] Es ist erwünscht, wenn die Viskositäten dieser Wäschezusammensetzungen in dem Bereich von 15 mPa·s bis 120 mPa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 110 s⁻¹ liegen.

[0031] Die Zusammensetzungen der Erfindung haben bevorzugterweise einen pH-Wert von mehr als 2, bevorzugter zwischen 2 und 5. Die Erfindung wird nun durch die nachfolgenden nichteinschränkenden Beispiele erläutert.

T a b e l l e 1

Beispiel Bestandteile	Gew.-%						F
	1	2	3	A	B	C	
HT TMAPC*	24,0	24,0	20	24,0	24,0	24,0	24
Tego-Betain L**	0,6	0,6	3,2	-	-	-	-
Parfüm	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,25	0,25
Talgalkohol 35 EO	1,0	-	1,0	1,0	-	1,0	1,0
Kokosalkohol 20 EO	-	1,0	-	-	1,0	-	1,0
Calciumchlorid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser	Bis 100 Gew.-%						---

HT TMAPC
Tego-Betain L

ist 1,2-digehärtetes Talgoxytrimethylammoniumpropanchlorid von Hoechst.
ist Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betain von Shell.

- [0032] Die Beispiele wurden gemäß dem obigen Verfahren (a) oder (b) hergestellt.
- [0033] Die Beispiele A, B, E und F flockten innerhalb von 12 Stunden bei Umgebungstemperatur aus. Beispiele 1, 2 und 3 blieben mehrere Monate bei Umgebungstemperatur stabil.
- [0034] Lagerungsergebnisse für die Beispiele C und D waren wie folgt:

Tabelle 2

Beispiel	Genommene Zeit für das Eintreten der Flockung		
	37 °C	45 °C	20 °C
C	4 Wochen	1 Tag	3 Monate
D	4 Wochen	1 Tag	3 Monate

Beispiele 4 und G

Tabelle 3

	Beispiel Gew.-%	
Zusammensetzung	4	G
HT TMPAC	24	24
Tego-Betain	0,6	-
Parfüm	0,8	0,4
Talgalkohol	1,0	1,0
Calciumchlorid	0,2	0,2
Wasser	--- Bis 100 Gew.-% ---	

[0035] Sowohl Beispiel 4 und Beispiel G flockten bei Zugabe von Parfüm aus. Jedoch benötigte Beispiel 4 zweimal so viel Parfüm zum Ausflocken wie Beispiel G.

Beispiel H
Tabelle 4

Zusammensetzung	Gew.-%
Beispiel H	
Doppelgehärtetes Talg-dimethylammoniumchlorid	10,8
Doppelgehärtete Talgfettsäure	2,7
Ethylenglykol	9,0
Talgalkohol 35 EO	1,0
Tego-Betain	-
Wasser	--- Bis 100 ---

- [0036] Die Beispiele 1, 2, 4, A bis D, G und H wurden eingefroren.
 [0037] Beispiele 1, 2 und Beispiel 4, wiedererhalten vom Einfrieren innerhalb von 1 bis 2 Stunden.
 [0038] Beispiele A bis D und Beispiel, wiedererhalten vom Einfrieren innerhalb von 2 bis 4 Tagen.
 [0039] Beispiel H, wiedererhalten vom Einfrieren innerhalb von 4 Stunden.
 [0040] Es ist auf diese Weise gezeigt, daß die Anwesenheit eines zwitterionischen Materials die Rückgewinnung vom Einfrieren unterstützt. Die Rückgewinnung vom Einfrieren ist meist erhöht mit Materialien, enthaltend eine Esterbindung.

Beispiel I
Tabelle 5

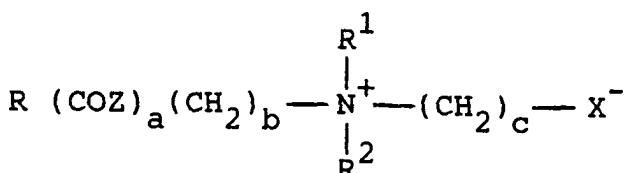
Zusammensetzung	Gew.-%
Beispiel I	
HT TMPAC	24
Lauryldimethylaminoxid	1
Parfüm	0,5
Talgalkohol 35 EO	1,0
Calciumchlorid	0,2
Wasser	--- Bis 100 Gew.-% ---

- [0041] Das Beispiel I wurde gemäß dem Verfahren a oder b hergestellt. Die Flockung trat innerhalb 1 Woche

bei Raumtemperatur ein, egal welches Verfahren oder welche Herstellung verwendet wurde. Es ist daher gezeigt, daß nicht alle amphoteren Verbindungen für die Verwendung mit dieser Erfindung geeignet sind.

Patentansprüche

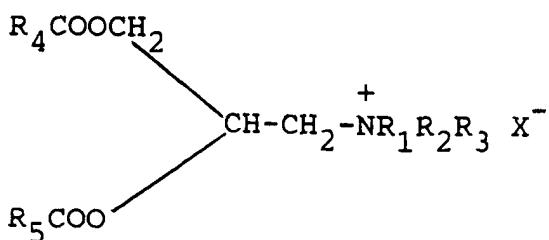
1. Eine wässrige Dispersion eines Wäschennachbehandlungsmittels, enthaltend mehr als 7 Gewichtsprozent eines Wäscheweichmachungsmittels, welches ein wasserunlösliches, biologisch abbaubares quaternäres Ammonium mit zumindest einer Esterbindung und zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent eines Parfüms ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung ferner 0,1 bis 8 Gewichtsprozent einer zwitterionischen Verbindung der Formel



enthält, worin R eine C₇₋₂₇-Alkyl- oder -Alkenylgruppe ist; R¹ und R², unabhängig, aus C₁₋₄-Alkylgruppen ausgewählt sind; a eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 1 ist; b und c, unabhängig, aus ganzen Zahlen von 1 bis 4 ausgewählt sind; Z Sauerstoff oder Stickstoff ist und X ein verträgliches Anion ist.

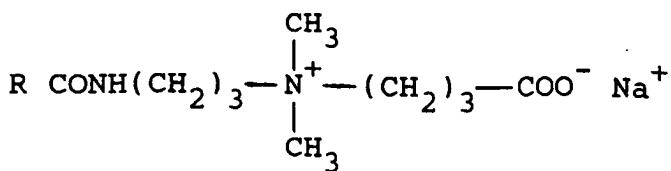
2. Ein Wäschennachbehandlungsmittel nach Anspruch 1, in welchem das biologisch abbaubare quaternäre Ammonium-Wäscheweichmachungsmittel eine Verbindung mit zwei C₁₂₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen, verbunden mit einem quaternären Stickstoff über eine Esterbindung, enthält.

3. Ein Wäschennachbehandlungsmittel nach Anspruch 2, in welchem das biologisch abbaubare quaternäre Ammonium-Wäscheweichmachungsmittel ein solches der nachstehenden Formel



ist, worin jeder der Reste R₁, R₂ und R₃ eine Alkyl- oder Hydroxylalkylgruppe ist, enthaltend von 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Benzylgruppe, jeder Rest R₄ und R₅ Alkylketten sind, enthaltend von 8 bis 28 Kohlenstoffatome, und X ein wasserlösliches Anion bedeutet.

4. Ein Wäschennachbehandlungsmittel nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, in welchem das zwitterionische Material ein Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betain der Formel:



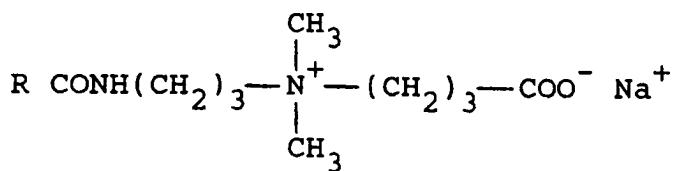
ist, worin R eine C₁₁₋₁₇-Alkylkette ist oder Mischungen derselben.

5. Ein Wäschennachbehandlungsmittel nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, in welchem der Gehalt an zwitterionischem Material von 0,4 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent beträgt.

6. Ein Wäschennachbehandlungsmittel nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, welches eine wässrige Base enthält.

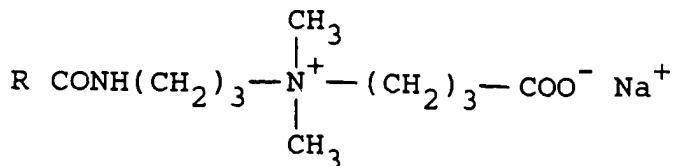
7. Eine Zusammensetzung nach irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, welche ferner eine Fettsäure enthält.

8. Die Verwendung eines Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betains der Formel:



worin R eine C₁₁₋₁₇-Alkylkette oder Mischungen derselben ist, zum Stabilisieren einer wässerigen Dispersion eines parfümierten Wäschennachbehandlungsmittels, enthaltend mehr als 7 Gewichtsprozent eines Wäscheweichmachungsmittels, welches ein wasserunlösliches, biologisch abbaubares quaternäres Ammonium mit zumindest einer Esterbindung ist, und zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent eines Parfüms.

9. Die Verwendung eines Alkylamidopropyldimethylaminoessigsäure-Betains der Formel:



worin R eine C₁₁₋₁₇-Alkylkette oder Mischungen derselben ist, zur Bildung einer wässerigen Dispersion eines konzentrierten Wäschennachbehandlungsmittels, enthaltend mehr als 7 Gewichtsprozent eines Wäscheweichmachungsmittels, welches ein wasserunlösliches, biologisch abbaubares quaternäres Ammonium mit zumindest einer Esterbindung ist, und zwischen 0,5 Gewichtsprozent und 3,0 Gewichtsprozent eines Parfüms.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen