

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 607 529 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93118805.6**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/00, C11D 3/22,
C11D 3/37, C11D 1/66,
C11D 1/72, C11D 1/74**

22 Anmeldetag: **23.11.93**

30 Priorität: **20.01.93 DE 4301459**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.07.94 Patentblatt 94/30

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

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

D-45764 Marl(DE)

72 Erfinder: **Kelkenberg, Heike, Dr.
August-Schmidt-Strasse 18
D-45966 Gladbeck(DE)**
Erfinder: **Brock, Michael, Dr.
Ahornstrasse 18
D-46514 Schermbeck(DE)**

54 **Wässriges Weichspülmittel für die Behandlung von Textilien.**

57 Wässriges Weichspülmittel für die Behandlung von Textilien auf Basis wasserunlöslicher nichtionischer Tenside, deren Emulsionen oder Dispersionen durch Zusatz von Schutzkolloiden, die kationische Gruppen enthalten, stabilisiert sind.

EP 0 607 529 A2

Das klassische Wäscheweichspülmittel - Distearyltrimethylammonium-chlorid (DSDMAC) - ist in den letzten Jahren aufgrund seiner aquatischen Toxizität in die Umweltdiskussion geraten. Es ist inzwischen durch ester- oder amidhaltige quaternäre Ammoniumbasen bzw. Imidazoliniumsalze vom Markt verdrängt worden, die in ihrem Umweltverhalten als besser eingestuft werden.

In der Textilausrüstung werden für die Weichmachung in großen Mengen auch nichtkationische Hilfsmittel wie sulfurierte Fette, Ethoxylate, Silikone und Wachse mit Erfolg eingesetzt. Im Unterschied zur Wäscheweichspülung im Haushalt werden hier die Weichmacheremulsionen in relativ hoher Konzentration (10-50 g/l) nach verschiedenen Verfahren wie Sprühung, Auftrags- oder Ausziehverfahren appliziert, je nachdem welcher Weicheffekt gewünscht wird.

Dagegen wird von einem guten Haushaltswäscheweichspüler gefordert, daß er aus einer hochverdünnten Spülflottenemulsion (0.2 bis 0.7 g/l) möglichst quantitativ auf die zu behandelnden Textilien aufzieht. Die bekanntermaßen gute Wirkung der klassischen kationaktiven Weichspüler beruht vor allem auf der ausgeprägten Chemisorptivität der emulgierten kationischen Partikel, die über die ionische Wechselwirkung mit der anionischen Faseroberfläche auf die Faser aufziehen. Aus der Literatur ist bekannt, daß sich durch Abmischen von nichtionischen und kationischen Weichmachern gute Weichspüleffekte erzielen lassen. So werden z. B. Weichspülemulsionen auf Basis eines Gemisches von Lanolin oder propoxyliertem Lanolin und einer traditionellen quaternären Ammoniumbase vorgeschlagen, die in der Wäschebehandlung gute Weichspüleffekte zeigen (EP 0 086 104). Ein weiterer Vorteil dieser Mischemulsionen ist, daß sie sich als hochkonzentrierte Emulsionen handhaben lassen, ohne einzudicken, was bei den rein kationischen Wirkstoffemulsionen häufig zu Problemen führt. Die gleiche Wirkung wird auch durch andere nichtionogene Zusätze, wie z. B. Alkylenoxid-Addukte von Fettalkolen, Fettsäureamiden und Fettsäureestern sowie natürlichen Fetten, erreicht (EP 0 056 695; EP 0 159 919). Marktübliche Weichspülmittel enthalten heute ca. 15 % Co- Weichmacher wie z. B. Glycerinmonostearat oder Fettalkoholoxethylate (Tenside Surf. Det. 27, 34-40 (1990)).

Aufgabe der Erfindung war es, ein neues Weichspülmittel herzustellen, daß frei von den traditionellen quaternären Ammoniumbasen mit ihren bekannten Nachteilen ist.

Die Lösung der Aufgabe besteht darin, Emulsionen von nichtionischen hydrophoben Tensiden mit einem kationischen Schutzkolloid zu versetzen. Auf diese Weise werden die in der Emulsion vorhandenen Tensidvesikel oberflächlich kationisiert, so daß das Aufziehen auf die weichzuspülende Textilfaser substantiv erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein wäßriges Weichspülmittel für die Behandlung von Textilien auf Basis wasserunlöslicher nichtionischer Tenside, deren Emulsionen oder Dispersionen durch Zusatz von Schutzkolloiden, die kationische Gruppen enthalten, stabilisiert sind.

Als nichtionische Weichspül-Wirkstoffe kommt eine Vielzahl an sich bekannter Stoffklassen infrage, die insbesondere als hydrophoben Anteil zwei ähnlich lange C-Ketten - deren Kettenlänge C_{10} - C_{22} sein kann - und als hydrophilen Anteil eine nichtionische Polyether- oder Polyol-Kette oder einen Zucker- oder Polysaccharid-Abkömmling enthalten.

Eine dieser Stoffklassen stellen die technisch verfügbaren Guerbet-Alkohole dar, die durch alkalische Kondensation von Fettalkoholen hergestellt werden. Der geeignete Hydrophilierungsgrad läßt sich durch Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addition einstellen.

Eine ökologisch interessante Stoffklasse stellen die Saccharid-Difettsäureester oder die Fettalkylpolyglycosid-Fettsäureester dar, die auch im Gemisch vorliegen können. Bei Bedarf kann auch hier der Hydrophilierungsgrad zusätzlich mit Ethylenoxid oder Propylenoxid erhöht werden.

Eine andere bekannte Stoffklasse stellen die Fettsäureester des Sorbitols oder des Sorbitans dar, die bevorzugt als Gemisch von Mono- Di- und Triester vorliegen. Auch hier kann der Hydrophilierungsgrad durch Alkylenoxid-Addition variiert werden.

Die Diglyceride zählen zu der ökologisch und wirtschaftlich interessantesten Stoffklasse, da sie sich auf Basis billiger natürlicher Fette und Öle herstellen lassen und biologisch gut abbaubar sind. Auch hier wird der geeignete Hydrophilierungsgrad durch Alkoxylierung eingestellt. Ihre Herstellung ist Stand der Technik (DE 38 26 179).

Der erfindungsgemäße Zusatz von kationischem Schutzkolloid in Wäscheweichspülformulierungen ist bisher nicht bekannt. Allgemein können kolloidale Lösungen durch hydrophile Schutzkolloide beträchtlich stabilisiert werden. Das Schutzkolloid legt sich wie ein Film um das zu schützende Teilchen und bildet eine Hülle von Wassermolekülen aus. Bekannte Schutzkolloide sind Gelatine, Eiweißhydrolysat, Leim u.a. Ein geeignetes Beispiel für ein kationisches Schutzkolloid ist die technisch zugängliche kationische Stärke (I). Sie findet unter anderem in der Papierindustrie Verwendung. Sie hat gegenüber den elektroneutralen Schutzkolloiden den Vorteil, daß sie substantiv auf die negativ geladene Cellulosefaser des Papiers aufzieht.

Ein weiteres Beispiel für den erfindungsgemäßen Zusatz eines kationischen Schutzkolloides in Wäsche-
weichspülformulierungen ist das Naturprodukt Chitosan (II).

Chitosan hat in den letzten Jahren als nachwachsender Rohstoff hauptsächlich in Japan und USA an
wirtschaftlicher Bedeutung gewonnen. Es wird durch Deacetylierung von Chitin, einem Abfallprodukt aus der
5 Krabbenfischerei produziert. Chitin ist nach der Cellulose das zweithäufigste Polysaccharid der Erde.
Chitosan hat ein Molgewicht von 300 bis 500 000 und hat im Vergleich zur kationischen Stärke eine höhere
positive Ladungsdichte. Als primäres Polyamin ist es als kationisches Schutzkolloid nur in sauren Systemen
wirksam.

Neben den natürlichen kationischen Polymeren sind auch synthetische Polymere als erfindungsgemäßer
10 Schutzkolloid-Zusatz geeignet, wie beispielsweise Polymere oder Copolymere des Dimethylaminopropyl-
acrylamids oder -methacrylamids, die technisch zugänglich sind (III).

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen wäßrigen Weichspülmittels werden die beispielhaft aufgeführ-
ten nichtionischen wasserunlöslichen Tenside in Konzentrationen von 5 bis 20 % unter Zuhilfenahme kleiner
Mengen üblicher Emulgatoren wie Fettalkoholethoxylate und gegebenenfalls unter Zugabe von Essigsäure
15 oder Milchsäure als Lösungsvermittler wäßrige Emulsionen hergestellt. Zu dieser Emulsion werden die als
Beispiele genannten kationischen Schutzkolloide in Mengen von 0.1 bis 50 %, bezogen auf die nichtioni-
sche Wirksubstanz, hinzugegeben.

Die bevorzugte Menge beträgt 1 bis 20 %. Die Schutzkolloide können dem Wasser auch vor dem
Emulgierungsprozeß zugesetzt werden. Im Falle des Chitosans ist die Zugabe von organischer Säure als
20 Lösungsvermittler erforderlich, um einen pH von 4 bis 5 in der Spülflotte zu gewährleisten. Als primäres
Polyamin ist Chitosan nur in saurem Medium als kationisches Schutzkolloid wirksam.

Die so hergestellten Weichspülemulsionen werden bei der Wäschebehandlung so stark verdünnt, daß
die Wirkstoffkombination in der Spülflotte in einer Konzentration von 0.1 bis 1 g/l vorliegt.

Durchgeführte Weichspülteste haben gezeigt, daß nichtionische Tenside mit mindestens zwei langen
25 hydrophoben Ketten in Kombination mit kleinen Mengen an kationischem Schutzkolloid gute Wäscheweich-
spüleffekte zeigen. Aus ökologischer Sicht sind insbesondere alkoxylierte Diglyceride auf Basis natürlicher
Fette in Kombination mit dem Naturprodukt Chitosan geeignet. Das System ist biologisch gut abbaubar und
enthält keine quaternären Aminfunktionen.

Die durchgeführten Weichspülversuche werden im folgenden Text genauer beschrieben und sollen die
30 Erfindung näher erläutern.

Beschreibung der Testmethode der weichmachenden Wirkung (Dreiecksprüfung)

Die weichmachende Wirkung des beanspruchten Wäscheweichspülmittels wurde in Form einer sensori-
35 schen Weichgriff-Prüfung mit 6 Testpersonen wie folgt durchgeführt:

Eine Charge von 72 Stück Frotteehandtüchern (44 cm • 30 cm, ca. 60 g, von der WFK-Testgewebe GmbH)
wurden, auch wenn nicht alle 72 Tücher gebraucht wurden (aus Gründen gleichmäßiger Abnutzung), einmal
mit 100 g eines handelsüblichen Vollwaschmittels (PERSIL) maschinell bei 95 °C gewaschen, gespült und
geschleudert. Anschließend folgt ein Waschvorgang bei 95 °C ohne Waschmittel einschließlich Spülen und
40 kurze Anschleuderung, so daß saubere, feuchte, etwa das 2,5fache ihres Trockengewichtes an Wasser
enthaltene Tücher für manuelles Weichspülen entnommen werden konnten.

Für einen Versuchsplan analog Tabelle A wurden jeweils 9 Tücher in 9 Spülflotten mit dem Standard
(= S) und 9 Tücher in 9 Spülflotten mit der Testsubstanz (= T) weichgespült. Dazu wurden in
Plastikschüsseln jeweils 2 l Leitungswasser und 0.00 bzw. 0,35 g/l Standard (Aktivsubstanz gerechnet) bzw.
45 eine frei zu wählende Menge der Testsubstanz vordispersiert und die feuchten Tücher 10 min. darin
belassen. Nach 5 min. wurden die Tücher einmal gewendet. Die weichgespülten Tücher wurden einzeln
jeweils 30 sek. geschleudert und auf dem Wäscheständer in ruhender Luft getrocknet.

50

55

Tabelle A

Versuchsplan für die sensorische Weichgriffprüfung mit 6 Prüfern.		
	Tücherkombination mit verschlüsselter Kennzeichnung	
1	S	SST
2	S	SST
3	S	SST
4	T	STT
5	T	STT
6	T	STT
S = Vergleichssubstanz (Standard); T = Erfindung (Testsubstanz)		

Den Prüfpersonen wurden jeweils 3 Tücher in verschlüsselter Form nach dem Versuchsplan gemäß Tabelle A (sog. Dreieckstest) vorgelegt. Die Aufgabe für den Prüfer bestand darin, das abweichend behandelte Tuch nach sensorischer Begutachtung herauszufinden.

War dies möglich, vermerkte der Prüfer, ob sich das abweichende Tuch weicher oder härter anfühlt. Fanden mindestens 5 oder 6 Prüfer das abweichend behandelte Tuch (T bei den Prüfern 1 bis 3, S bei den Prüfern 4 bis 6) heraus, besteht nach DIN 10 951 mit einer Wahrscheinlichkeit von größer 95 % zwischen der Testsubstanz und dem Standard ein signifikanter Unterschied. Das Ergebnis wird mit Hilfe von 3 Zahlen ausgedrückt: Die 1. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als weicher empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als härter. Die 2. Zahl gibt die Anzahl der Prüfer an, die die mit dem Standard behandelten Tücher als härter empfanden bzw. die mit der Testsubstanz als weicher. Die 3. Zahl gibt schließlich die Anzahl der Prüfer an, die aufgrund der geringen sensorischen Unterschiede der mit der Testsubstanz bzw. dem Standard behandelten Tücher das abweichend behandelte Tuch nicht bestimmen konnte bzw. nicht die richtige Antwort gab.

Als Testsubstanzen wurden die ökologisch und wirtschaftlich interessanten Diglyceride auf Basis natürlicher Fette bevorzugt untersucht.

Zur Ausprüfung kam ein mit 15 Gew.-% Propylenoxid propoxyliertes Palmöl und ein mit 15 Gew.-% Propylenoxid propoxyliertes Hautfett der Firma Stockhausen. Daneben wurde ein synthetisches, mit 22 Gew.-% EO oxethyliertes C₁₈-Diglycerid (21 % Triglycerid) eingesetzt. Als weiteres Beispiel wurde ein mit 12 EO oxethylierter Guerbet-Alkohol eingesetzt, der durch alkalische Kondensation eines technischen C_{16/18}-Fettalkohols synthetisiert wurde.

Als kationische Stärke wurde ein technisches Produkt mit einem Kationisierungsgrad von 0.02 bis 0.03 der Firma Cerestar ausgewählt. Das Chitosan wurde als kaltlösliches Hydrochlorid eingesetzt (Firma Kyowa Oil and Fat, Japan). Als synthetisches Schutzkolloid diente ein technisches Polyaminoacrylamid-Copolymerisat mit einem Acrylsäureanteil von 10 Gew.-% und einem Molgewicht von ca. 1 Mio. von der Firma Stockhausen.

Die Wirkstoffe ließen sich problemlos unter Zusatz von 1 bis 5 Gew.-% eines gängigen Fettsäureoxethylats als Emulgator in Gegenwart der Schutzkolloide emulgieren. Als Lösungsvermittler diente Essigsäure oder Milchsäure, die in solchen Mengen eingesetzt wurde, daß ein pH von 4.5 bis 5.0 in der verdünnten Spülflotte gewährleistet war. Im Falle des Chitosans konnten so 20 %ige gut fließfähige, stabile Emulsionen hergestellt werden. Im Falle der kationischen Stärke und des Polyaminalkylacrylamids waren die Emulsionen 10 %ig.

Als Vergleichssubstanz wurde ein marktübliches Esterquat von der Firma Stepan (STEPANTEX VR 85) ausgewählt.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden zwei Tabellen zusammengefaßt.

In Tabelle 1 sind die Prüfergebnisse im Vergleich zu einem unbehandelten Tuch zusammengestellt. In allen Fällen bewirkt der Zusatz von kation. Schutzkolloid einen signifikanten Weichgriff. Im Vergleich zu einem marktgängigen Esterquat wird der gleiche Weichgriff erreicht, wenn die Spülflottenkonzentration verdoppelt ist (vgl. Tabelle 2). Dabei zeigte das Chitosan als kationisches Schutzkolloid die beste Wirkung. Bereits ein Zusatz von nur 2,5 %, bezogen auf Testsubstanz, genügt, um einen synergistischen Effekt zu erzielen.

Tabelle 1

5	Sensorische Weichgriffprüfung mit 6 Prüfpersonen nach DIN 10951 (sog. Dreieckstest) Vergleich gegen unbehandelte mit PERSIL gewaschene Tücher				
	Spülflotte		Dreiecksprüfung		
10	Testsubstanz 0.35 g/l	kation. Schutzkolloid Gew.-% bez. auf Testsubstanz	unbehandelt weicher	Testsubstanz weicher	kein Unterschied
	C _{32/36} -Guerbitol + 12 EO	----- + 15 % kat. Stärke	0 0	1 5	5 1
15	Palmöl/15 % PO	----- + 13 % kat. Stärke	0 0	2 5	4 1
	Hautfett/15 % PO	----- + 10 % kat. Stärke	0 0	3 6	3 0
20	C ₁₈ -Diglycerid/22 % EO	----- + 10 % kat. Stärke	0 0	1 5	5 1
	----- Palmöl/15 % PO Hautfett/15 % PO C ₁₈ -Diglycerid/22 % EO	+ 100 % Chitosan + 5 % Chitosan + 5 % Chitosan + 5 % Chitosan	0 0 0 0	3 5 6 6	3 1 0 0
30	----- Palmöl/15 % PO	+ 10 % Polyaminoacrylamid + 5 % Polyaminoacrylamid	1 0	2 5	3 1
	Hautöl/15 % PO	+ 5 % Polyyaminoacrylamid	0	4	2
35	C ₁₈ -Diglycerid/22 % EO	+ 10 % Polyamino-	0	5	1

40

45

50

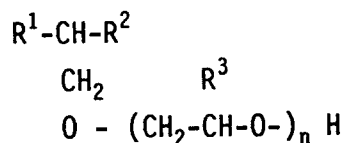
55

Patentansprüche

- 6

8. Weichspülmittel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das nichtionische Tensid einen alkoxylierten verzweigten Alkohol der allgemeinen Formel

5



10

darstellt, in der R^1 und R^2 verzweigte oder geradkettige C_{10} - C_{22} -Alkylreste bedeuten und gleich oder verschieden sein können und R^3 für Wasserstoff oder Methyl-Rest steht und n eine Zahl von 1 bis 30 ist.

15

9. Weichspülmittel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das nichtionische Tensid einen Mono-, Di-, Tri-, oder Tetra-, bevorzugt Di-Fettsäureester eines Monosaccharids oder Polysaccharids darstellt, in dem die Acyl-Reste verzweigte oder lineare Ketten von C_{10} - C_{22} sind und gleich oder verschieden sein können.

20

10. Weichspülmittel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das nichtionische Tensid einen Mono-, Di-, Tri-, bevorzugt Mono-Fettsäureester eines Fettalkyl-Glycosids oder Fettalkyl-polyglycosids darstellt, in dem die Acyl-Reste und die Fettalkylreste verzweigte oder lineare C_{10} - C_{22} -Ketten sind und gleich oder verschieden sein können.

25

11. Weichspülmittel nach den Ansprüchen 9 und 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die nichtionischen Tenside noch zusätzlich mit Ethylenoxid oder Propylenoxid alkoxyliert sind.

30

12. Weichspüler nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das nichtionische Tensid einen Mono-, Di-, Tri-, bevorzugt Di-Fettsäureester eines Polyols der allgemeinen Formel

35



darstellt und in der m eine Zahl von 1-4 ist, und die Acylreste verzweigte oder geradlinige C_{10} - C_{22} -Ketten sind und gleich oder verschieden sein können.

40

13. Weichspüler nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß die nichtionischen Tenside noch zusätzlich mit Ethylenoxid oder Propylenoxid alkoxyliert sind.

45

14. Weichspülmittel nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß die nichtionischen Tenside Difettsäureester oder Gemische von Mono-, Di- und Trifettsäureester des Glycerins darstellen.

50

15. Weichspülmittel nach den Ansprüchen 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die nichtionischen Tenside aus alkoxylierten natürlichen Fetten, Ölen und/oder deren Mischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden bestehen.

55

16. Weichspülmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Schutzkolloid in Mengen von 0.1 bis 50 %, bevorzugt 1 bis 20 %, bezogen auf das

nichtionische Tensid, zugesetzt wird.

- 17.** Weichspülmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß das nichtionische Tensid in Mengen von 5 bis 30 %, bevorzugt 5 bis 20 %, bezogen auf die Emulsion, zugesetzt wird.

- 18.** Verwendung des Weichspülmittels nach den Ansprüchen 1 bis 17 in einer Konzentration von 0.1 bis 1 g/l Wirkstoffkombination in der Spülflotte bei der Wäschebehandlung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55