(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 162847 B

(21) Patentansøgning nr.: 0651/84 (51) Int.Cl.5 D 06 M 13/46

(22) Indleveringsdag: 14 feb 1984

(41) Alm. tilgængelig: 23 okt 1984

(44) Fremlagt: 16 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 apr 1983 DE 3314677

(71) Ansøger: *HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Henkelstrasse 67; D-W-4000 Duesseldorf-Holthausen, DE

(72) Opfinder: Hans *Nüesslein; DE, Rolf *Puchta; DE, Theodor *Voelkel; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat samt fremgangsmåde til fremstilling deraf

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag

651-84

Vandigt flydedygtigt koncentrat af tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser med et indhold af alkalimetalsæbe eller tilsvarende fedtsyrer, glycerin, vandopløselige eller med vand blandbare forenelige organiske opløsningsmidler. Sæben eller de tilsvarende fedtsyrer udgør 1/70 til 1/3 af mængden af de tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser, som er indeholdt i en mængde på mindst 30 vægt% i koncentratet. Indholdet af glycerin, vand og organiske opløsningsmidler er fortrinsvis 1/6 til 2/1 af indholdet af tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser. Foretrukne recepter har en pH-værdi under 6. Til indstilling af pH-værdien anvendes fortrinsvis citronsyre.

DK 162847 B

Den foreliggende opfindelse angår et vandigt, flydedygtigt tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat indeholdende tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser og sæbe eller fedtsyre samt en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne tekstilblødgøringsmiddelkoncentrater. De omhandlede tekstilblødgøringsmiddelkoncentrater er såkaldte konfektionerede produkter, dvs. der er tale om færdige produkter og således ikke forstadieprodukter.

Det har længe været kendt, at man kan forbedre behaget ved at bære tekstiler ved, at man på tekstilerne påfører ringe mængder af for det meste kationiske forbindelser, hvorved man giver tekstilerne et behageligt blødt greb og antistatiske egenskaber. Påføringen af de kationiske forbindelser kan ske både før, de bæres første gang, og efter en bæreperiode, f.eks. i forbindelse med vask. Således er det muligt at påføre de kationiske forbindelser på tekstilerne under vasken, under skylningen eller under tørringen i et tørreapparat.

Den bedste udnyttelse af tekstilblødgøringsmidlerne sker, når man drager omsorg for, at de trækker på det vaskede tøj under skylningen. De med hensyn til blødgøringsvirkning mest virksomme blødgøringsmidler er kvaternære ammoniumforbindelser, der afledes af ammoniak eller imidazolin med mindst to lange alkyl- eller alkenylgrupper, der indeholder 10 - 20 carbonatomer. Disse forbindelser, der anvendes i stort omfang på grund af deres virkning, er praktisk taget uopløselige i vand og tilsættes derfor som dispersioner til skyllevandet, hvori de i almindelighed fordeler sig bedre, jo mindre virksomt stof dispersionerne indeholder. De mest sædvanlige blødgøringsmiddeldispersioner indeholder derfor kun ca. 5 vægt% blødgøringsmiddel. Dette betyder, at der ved fremstilling, pakning, transport og lagring samt anvendelse findes betydelige mængder vand, der må betragtes som ballast. Det har derfor ikke manglet på forsøg på at formindske vandmængden i blødgøringsmiddeldispersionerne og at fremstille koncentrerede dispersioner. Man har til dette formål udviklet f.eks. i vand bedre opløse-

lige tekstilblødgøringsmidler (DE-OS 22 56 234), eller man satte betydelige mængder organiske opløsningsmidler til de vandige blødgøringsmiddelsystemer (DE-OS 24 59 354), eller man fremstillede koncentrerede emulsioner ved at anvende høje skæringskræfter i dispersionerne ved forhøjet temperatur (US-PS 3.954.634), eller man tilsatte alkalinitrit eller -nitrat som antigeleringsmiddel (DE-OS 28 11 152), eller man blandede tekstilblødgøringsmiddeldispersionerne med ikke-blødgørende organiske fortyndingsmidler, f.eks. med vandopløselige polymerer (DE-OS 30 19 076), med olieagtige eller fedtagtige stoffer (DE-OS 28 45 562), med celluloseether (US-PS 3.920.561), højmolekylære amider (DE-AS 28 41 076), langkædede kulbrinter eller aminderivater (EP-OS 32 267), calcium- eller magniumsalte (DE-OS 29 05 881), aluminiumsalte (DE-PS 29 11 198), idet der i mange tilfælde blev anvendt flere af de kendte foranstaltninger samtidig (US-PS 3.681.241). Også blødskyllemidler, som indeholder kationiske kvaternære ammoniumforbindelser i kombination med sæbe i forholdet 1:1 til 1:2, er kendt (DE-PS 23 52 955). Man opnår ofte kun en utilfredsstillende koncentrationsforhøjelse, eller man får koncentrater indeholdende ballaststoffer, eller der foreligger koncentrater med et på vasketøjet aflejrende indhold af uorganiske salte, eller man får koncentrater med lavt flammepunkt eller koncentrater, som dårligt kan fortyndes, eller som i fortyndet tilstand ikke har nogen tilstrækkelig blødgørende virkning, eller som ikke er tilstrækkeligt strømmedygtige til bekvem håndtering.

Det har derfor været den foreliggende opfindelses opgave at tilvejebringe et strømmedygtigt tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat, der har et højt indhold af meget virksomme tekstilblødgørende stoffer, der bekvemt kan håndteres og let kan fortyndes, som i fortyndet tilstand har god virkning, og som ikke har et lavt flammepunkt, som giver risiko ved håndteringen. Opfindelsen angår et vandigt, flydedygtigt tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat, der indeholder tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser og sæbe eller fedtsyre. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentratet er ejendommeligt ved, at det indeholder

a) tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser i en mængde på mindst 30 vægt%,

b) alkalimetalsæbe eller de tilsvarende fedtsyrer i en mængde, der efter vægt udgør fra 1/70 til 1/3 af mængden af de tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser,

c) glycerin og

d) yderligere vandopløselige eller med vand blandbare forenelige organiske opløsningsmidler.

I almindelighed indeholder tekstilblødgøringsmiddelkoncentraterne endvidere yderligere ikke-ioniske dispergeringsmidler, hvormed bl.a. fordeleligheden af de virksomme stoffer i vand forbedres. Koncentraterne indeholder endvidere i almindelighed yderligere en forenelig syre, hvormed pH-værdien indstilles til mindst 6.

Forenelige organiske opløsningsmidler og forenelige syrer i opfindelsen forstand er sådanne, som harmonerer med koncentratets øvrige bestanddele, og som ved anvendelse af midlet i den passende fortynding hverken skader vasketøjet eller vaskemaskinen, og som ikke udsætter brugeren af koncentratet for fare.

Koncentraterne ifølge opfindelsen kan indstilles til en konsistens og strømmedygtighed, som muliggør en bekvem håndtering. Således kan koncentraterne let udhældes af flaskeåbninger med en diameter på ca. 3 - ca. 20 mm, eller de kan let doseres med doseringspparater for væsker, f.eks. med det som doseringsapparat tjenende væskebeholderlukke ifølge DE-OS 30 26 067.

De egentlige opløsningsmiddelbestanddele i koncentratet ifølge opfindelsen, nemlig glycerin, organiske opløsningsmidler og vand, foreligger i alt i sådanne mængder, at de udgør ca. 1/6 til ca. det dobbelte af de tekstilblødgørende kvaternære ammo-

niumforbindelser. Dog ligger disse opløsningsmiddelmængder tydeligt under 50 vægt% i de særligt foretrukne udførelsesformer for midlet ifølge opfindelsen. Det er således muligt at udforme koncentratet ifølge opfindelsen f.eks. som såkaldt 6- eller 10-dobbelt koncentrat med gode strømmeegenskaber.

De foretrukne recepter for koncentratet ifølge opfindelsen ligger derfor i følgende områder:

a) 30 - 70 vægt% tekstilblødgørende kationiske kvaternære ammoniumforbindelser,
b) 1 - 10 vægt% fedtsyrer med 8 - 20 carbonatomer og/eller deres alkalimetalsalte,
c) 2 - 30 vægt% glycerin,
d) 5 - 30 vægt% organiske opløsningsmidler,
e) 0 - 20 vægt% ikke-ioniske dispergeringsmidler,
f) 5 - 30 vægt% vand og
g) så meget syre, at koncentratets pH-værdi ligger under 6.

Som kvaternære ammoniumforbindelser egner sig især forbindelser med to langkædede mættede eller umættede alifatiske grupper med hver 14 - 26, især i det væsentlige 16 - 20 carbonatomer og mindst ét kvaternært nitrogenatom i molekylet. De langkædede alifatiske grupper kan være ligekædede eller forgrenede og følgelig stamme fra fedtsyrer eller fra fedtaminer, guerbetaminer eller fra de alkylaminer, der kan fås ved reduktion af nitroparaffiner. Disse kvaternære ammoniumforbindelser er derivater af ammoniak, dvs. de kvaternære salte, der kan fås ved alkylering af langkædede sekundære aminer, f.eks. forbindelserne distearyldimethylammoniumchlorid, ditalgalkyldimethylammoniumchlorid eller -methosulfat, dioleyldimethylammoniumchlorid eller -methosulfat, ditalgalkylmethylhydroxyethylammoniumchlorid eller -methosulfat eller ditalgalkylmethylhydroxypropylammoniumchlorid eller -methosulfat, eller tillejringsprodukterne af 1 - 6 mol ethylenoxid til de nævnte hydroxyalkylderivater. Andre egnede kvaternære ammoniumforbindelser er de imidazolinforbindelser, som kan fås ved omsætning af 1

mol af en aminoelkylethylendiamin eller hydroxyalkylethylendiamin med 2 mol af en langkædet C_{14}-C_{26}-fedtsyre eller dens ester, som derefter omdannes til de kvaternære imidazoliniumforbindelser ved alkylering. I alle disse kvaternære ammoniumforbindelser består anionen i almindelighed af den syrerest, der er opstået af det ved kvaterniseringen anvendte alkyleringsmiddel. Som eksempel på anionen kan der nævnes chlorid, bromid, methylsulfat, ethylsulfat, methan-, ethan- eller toluensulfonat. De kvaternære ammoniumforbindelser er samtidig gode antistatika. Meget gode resultater opnås også, når de kvaternære ammoniumforbindelser er blandinger af imidazolinderivater og af ammoniakderivater med hver to C_{14}-C_{26}-alkyl- eller alkenylgrupper, især hvis imidazolinderivaterne indeholder to langkædede umættede grupper, f.eks. oleylgrupper. Koncentrater ifølge opfindelsen, der som bestanddel (a) indeholder sådanne blandinger, er derfor foretrukne.

De som bestanddel (b) egnede fedtsyrer er fedtsyrer med 8 - 20 carbonatomer. I koncentratet ifølge opfindelsen kan der være indeholdt både mættede og umættede fedtsyrer og også blandinger af mættede og umættede fedtsyrer. I stedet for eller sammen med de nævnte fedtsyrer kan der også anvendes alkalimetalsalte, i almindelighed natriumsaltene af de nævnte fedtsyrer. Eksempler på egnede fedtsyrer eller deres alkalimetalsalte er blandinger, der for 20 vægt%'s vedkommende afledes af kokosfedtsyre og for 80 vægt%'s vedkommende af talgfedtsyre, eller blandinger, der for indtil 30 vægt%'s vedkommende afledes af C_{16}-fedtsyrer og for indtil 70 vægt%'s vedkommende af C_{18}-fedtsyrer. Disse fedtsyrer og alkalisæber (b) foreligger afpasset til de kvaternære ammoniumforbindelser (a), fortrinsvis i sådanne mængder, at vægtforholdet (a):(b) er i området fra 20:1 til 5:1.

En anden væsentlig bestanddel af koncentraterne ifølge opfindelsen er glycerin, idet koncentrater, hvis mængder af sæbe (b) og glycerin (c) tilsammen er 5 - 30 vægt%, foretrækkes.

Som forenelige organiske opløsningsmidler, der er blandbare med vand, kan der f.eks. være tale om alkanoler med 1 - 4 carbonatomer eller laver dioler. Eksempler på disse forbindelser er ethanol, isopropylalkohol, ethylenglycol, propylenglycol eller dipropylenglycol. Også polyoler med etherbindinger, såsom f.eks. methyl-, ethyl-, butyl- eller diethylenglycol eller deres eddikesyreestere er egnede opløsningsmidler. Organiske opløsningsmidler af den nævnte art er også ofte sædvanlige bestanddele af i handelen værende midler indeholdende tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser.

Som ikke-ioniske dispergeringsmidler, der kan findes i koncentratet ifølge opfindelsen, egner sig i første række tillejringsprodukter af 4 - 40, fortrinsvis 4 - 20 mol ethylenoxid til 1 mol af en alifatisk C_{10}-C_{20}-alkohol, eller en alkylphenol, hvori alkylresten har 8 - 18 carbonatomer, og til fedtsyrer og alkylaminer med 10 - 20 carbonatomer. Særligt foretrukne er ethoxyleringsprodukterne af fedtalkoholer, især kokos- og talgfedtalkoholer, og oleylalkohol samt ethoxyleringsprodukter af oxoalkoholer og sekundære alkoholer med tilsvarende kædelængder. Andre egnede ikke-ioniske tensider er de vandopløselige tillejringsprodukter af ethylenoxid til polypropylenglycol eller til alkylendiaminpolypropylenglycol eller til alkylpolypropylenglycol med 1 10 C-atomer, og som indeholder 20 - 250 ethylenglycolethergrupper og 10 - 100 propylenglycolethergrupper, og hvori polypropylenglycolkæden fungerer som hydrofob rest. Et eksempel på en egnet emulgator er tillejringsproduktet af 9,5 mol ethylenoxid til nonylphenol. Også flydende paraffinolie-kulbrinter er egnede som emulgatorer.

Koncentratet ifølge opfindelsen har fortrinsvis en pH-værdi under 6. Dette er vigtigt, for så vidt som koncentratet, også efter fortynding med den 10-dobbelte vandmængde, hensigtsmæssigt stadig skal reagere surt. Koncentraterne, som ufortyndet har en pH-værdi på 3 - 6, opfylder denne betingelse, hvorfor de foretrækkes. Til indstilling af pH-værdien til under 6 egner sig med tekstiler og med vaskemaskinematerialer forene-

lige syrer, såsom f.eks. de uorganiske syrer, saltsyre, svovlsyre, phosphorsyre, borsyre, og også de organiske syrer, såsom f.eks. myresyre, eddikesyre, benzoesyre, mælkesyre, glycolsyre og især citronsyre.

Foruden de nævnte bestanddele kan koncentratet ifølge opfindelsen yderligere indeholde sædvanlige tilsætnings- og hjælpestoffer i tekstilbehandlingsmidler i koncentrationer på indtil ca. 10 vægt%. Som sædvanlige bestanddele gælder antimikrobielt virksomme stoffer, optiske klaringsmidler, opløselige salte til indstilling af vægtfylden af midlet ifølge opfindelsen samt farve og duftstoffer.

Ved tilsætning af ringe mængder salte, såsom f.eks. ca. 1,5 vægt% natriumchlorid eller natriumacetat kan vægtfylden af koncentratet ifølge opfindelsen hæves.

Endelig kan koncentraterne også indeholde indtil 5 vægt% duftstoffer og indtil ca. 0,01 vægt% farvestoffer.

Fremstillingen af koncentraterne ifølge opfindelsen sker hensigtsmæssigt ved, at man - om fornødent ved opvarmning - blander de flydende tekstilblødgørende virksomme stoffer med de øvrige bestanddele, idet man iblander de faste bestanddele sidst. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af konfektionerede tekstilblødgøringsmiddelkoncentrater af tekstilblødgørende kationiske kvaternære ammoniumforbindelser og sæbe eller fedtsyre, ved hvilken man blander et flydende eller ved opvarmning flydendegjort tekstilblødgørende virksom stof af kvaternære ammoniumforbindelser med to C_{14}- til C_{16}-alkyl- eller alkenylgrupper med glycerin, organiske med vand blandbare opløsningsmidler, vand og eventuelt i flydende form foreliggende syre, og at man i den således fremstillede blanding iblander fedtsyrer og/eller deres alkalimetalsalte samt eventuelt i fast form foreliggende syre.

Koncentratet ifølge opfindelsen udmærker sig ved god fortyndelighed med vand og god tekstilblødgørende virkning. Det anven-

des ved, at man sætter det til det sidste skyllevand i en koncentration på 0,2 - 1 g pr. liter.

Eksempler

Det blev fremstillet koncentrater ifølge opfindelsen af nedenstående sammensætning, idet man blandede det flydende tekstilblødgøringsmiddel (blødgøringsmiddel 1) eller blandingen af flydende tekstilblødgøringsmiddel (blødgøringsmiddel 1) og tekstilblødgøringsmiddel (blødgøringsmiddel 2), der var gjort flydende ved opvarmning til 60°C, med de øvrige flydende bestanddele og eventuelt faste receptbestanddele.

I de følgende recepter benyttes følgende forkortelser:

Blødgøringsmiddel 1	= methyl-1-talgalkylamidoethyl-2-talg=alkylimidazoliniummethosulfat, 75 vægt% i isopropylalkohol/vand 1:1.
Blødgøringsmiddel 2	= distearyldimethylammoniumchlorid, 75 vægt% i isopropylalkohol/vand 1:1.
Sæbe A	= natriumsalt af en blanding af 20 vægt% kokosfedtsyre og 80 vægt% talgfedtsyre.
Sæbe B	= natriumsalt af en blanding af 30 vægt% C_{16}-fedtsyre og 70 vægt% C_{18}-fedtsyre.
Fedtsyre B	= fedtsyre af sæbe B.
Emulgator I	= nonylphenol + 9,5 mol ethylenoxid.
Emulgator II	= tyndtflydende paraffinolie, DAB 7.

Bestanddel:	EKSEMPLER									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Blødgøringsmiddel 1	52,5	52,5	52,5	45	52,5	52,5	50	40	45	45
Blødgøringsmiddel 2				5	5					
Sæbe A	5		5		5	5	4			
Sæbe B		5		5				5		
Fedtsyre B									3	3
Glycerin	13	8	13	10	4	5	9	15	9	11
Propylenglycol-1,2							8			
Dipropylenglycol								10	5	5
Isopropylalkohol	17,5	17,5	17,5	16,7	17,5	17,5			15	15
Emulgator I	-				1		10	6	2	2
Emulgator II									4	
Citronsyre	3,5	3	3	3,5	3	3			2	2
Myresyre							1,5	2		
Natriumchlorid				1,5					1,5	1,5
Farvestof			0,0025		0,0025	0,0035				
Duftstof	2	2	2	2	3	2	2	2	2,5	2,5
Vand	- Rest -									

De angivne tal er andelen i vægt% på basis af det samlede indhold af faste og flydende bestanddele.

DK 162847 B

De fremstillede koncentrater foreligger i en tyktflydende, men strømningsdygtig og doserbar form.

Hvis man behandlede 4 kg (tør vægt) frisk vasket vasketøj i 5 minutter i den sidste skylning i en automatisk husholdnings-vaskemaskine med skyllevand af 15°C, hvortil der var sat 10 g af et middel med forannævnte sammensætning, idet man lod 20 liter skyllevand indvirke på vasketøjet, fik man efter tørring af vasketøjet tekstiler, som havde et blødt fuldt greb og en behagelig duft. Grebet og duften af disse tekstiler kunne sammenlignes med grebet og duften af sammenlignings-tekstiler, som var blevet behandlet med et i handelen værende tekstilblødgøringsmiddel, som indeholdt 5,0 vægt% blødgørende virksomt stof og 5 vægt% duftstof, idet man havde tilsat det sidste skyllevand 100 g af det i handelen værende tekstilblødgøringsmiddel.

P a t e n t k r a v.

1. Vandigt flydedygtigt tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat indeholdende tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser og sæbe eller fedtsyre, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder

a) tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser i en mængde på mindst 30 vægt%,

b) alkalimetalsæbe eller tilsvarende fedtsyrer i en mængde, der efter vægt udgør fra 1/70 til 1/3 af mængden af de tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser,

c) glycerin, og

d) yderligere vandopløselige eller med vand blandbare forenelige organiske opløsningsmidler.

2. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem summen af mængderne af glycerin, vand og organiske opløsningsmidler og de tekstilblødgørende kvaternære ammoniumforbindelser ligger i området fra 1:6 til 2:1 og fortrinsvis mindre end 1:1.

3. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder

a) 30 - 70 vægt% tekstilblødgørende kationiske kvaternære ammoniumforbindelser,
b) 1 - 10 vægt% fedtsyrer med 8 - 20 carbonatomer og/eller deres alkalimetalsalte,
c) 2 - 30 vægt% glycerin,
d) 5 - 30 vægt% organisk opløsningsmiddel,
e) 0 - 20 vægt% ikke-ioniske dispergeringsmidler,
f) 5 - 30 vægt% vand og
g) så meget syre, at koncentratets pH-værdi ligger under 6.

4. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 - 3, k e n d e t e g n e t ved, at bestanddelen (a) i koncentratet er en blanding af forskellige kvaternære ammoniumforbindelser, der afledes af ammoniak og imidazolin, idet de kvaternære ammoniumforbindelser indeholder hver to C_{14}-C_{26}-alkyl- eller alkenylgrupper.

5. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 - 4, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem bestanddel (a) og bestanddel (b) ligger i området fra 20:1 til 5:1.

6. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at bestandelene (b) + (c) udgør 5 - 30 vægt% af koncentratet.

7. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 - 6, k e n d e t e g n e t ved, at pH-værdien af koncentratet lig-

ger mellem 3 og 6, således at pH-værdien af det med vand til det 10-dobbelte rumfang fortyndede koncentrat er mindre end 7.

8. Tekstilblødgøringsmiddelkoncentrat ifølge krav 1 - 7, kendetegnet ved, at koncentratet indeholder citronsyre til indstilling af pH-værdien.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af tekstilblødgøringsmiddelkoncentrater af tekstilblødgørende kationiske kvaternære ammoniumforbindelser og sæbe eller fedtsyre ifølge krav 1 - 8, kendetegnet ved, at man blander et flydende eller ved opvarmning flydendegjort tektilblødgørende virksomt stof af kvaternære ammoniumforbindelser med to C_{14}-C_{26}-alkyl- eller alkenylgrupper med glycerin, organiske med vand blandbare opløsningsmidler, vand og eventuelt i flydende form foreliggende syre, og at man i den således fremstillede blanding iblander fedtsyrer og/eller deres alkalimetalsalte samt eventuelt i fast form foreliggende syre.